

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2004-296863

(P2004-296863A)

(43) 公開日 平成16年10月21日 (2004.10.21)

(51) Int. Cl. ⁷		F I		テーマコード (参考)	
H O 1 G	9/058	H O 1 G	9/00	3 O 1 A	
H O 1 G	9/00	H O 1 G	9/08	B	
H O 1 G	9/08	H O 1 G	9/24	E	

審査請求 未請求 請求項の数 17 O L (全 29 頁)	
(21) 出願番号	特願2003-88300 (P2003-88300)
(22) 出願日	平成15年3月27日 (2003.3.27)
(71) 出願人	000003067 T D K 株式会社 東京都中央区日本橋1丁目13番1号
(74) 代理人	100088155 弁理士 長谷川 芳樹
(74) 代理人	100092657 弁理士 寺崎 史朗
(74) 代理人	100108213 弁理士 阿部 豊隆
(72) 発明者	宮木 陽輔 東京都中央区日本橋一丁目13番1号 テ ィーディーケイ株式会社内
(72) 発明者	高橋 哲哉 東京都中央区日本橋一丁目13番1号 テ ィーディーケイ株式会社内

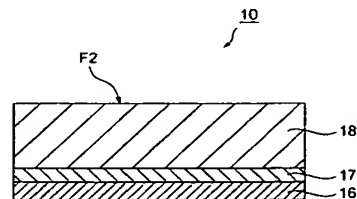
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 電気化学キャパシタ用電極及びその製造方法、並びに電気化学キャパシタ及びその製造方法

(57) 【要約】

【課題】 薄膜化が容易な構成を有しつつ、内部抵抗が十分に低減されており、優れた電極特性を有する、電気化学キャパシタの小型化及び軽量化に有用な電気化学キャパシタ用電極を提供すること。

【解決手段】 電子伝導性を有する平板状の集電体と、電子伝導性を有する多孔体層と、前記集電体と前記多孔体層との間に配置される電子伝導性を有するアンダーコート層とを有しており、前記アンダーコート層は、導電性粒子と、該導電性粒子に結着可能な第1のバインダーと、該第1のバインダーを溶解可能な第1の液体とを含むアンダーコート層形成用塗布液を前記集電体へ塗布することにより形成されており、前記多孔体層は、電子伝導性を有する多孔体粒子と、前記多孔体粒子を結着可能な第2のバインダーと、該第2のバインダーを溶解及び／又は分散可能な第2の液体とを含む多孔体層形成用塗布液を前記アンダーコート層上に塗布することにより形成されていること、を特徴とする電気化学キャパシタ用電極。



【選択図】 図1

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

電子伝導性を有する平板状の集電体と、電子伝導性を有する多孔体層と、前記集電体と前記多孔体層との間に配置される電子伝導性を有するアンダーコート層とを有しており、前記アンダーコート層は、導電性粒子と、該導電性粒子に結着可能な第1のバインダーと、該第1のバインダーを溶解可能な第1の液体とを含むアンダーコート層形成用塗布液を前記集電体へ塗布することにより形成されており、前記多孔体層は、電子伝導性を有する多孔体粒子と、前記多孔体粒子を結着可能な第2のバインダーと、該第2のバインダーを溶解及び／又は分散可能な第2の液体とを含む多孔体層形成用塗布液を前記アンダーコート層上に塗布することにより形成されていること、
を特徴とする電気化学キャパシタ用電極。

10

【請求項 2】

前記多孔体層の厚さが $40 \sim 140 \mu\text{m}$ であることを特徴とする請求項1記載の電気化学キャパシタ用電極。

【請求項 3】

前記アンダーコート層の厚さが $0.2 \sim 10 \mu\text{m}$ であることを特徴とする請求項1又は2記載の電気化学キャパシタ用電極。

【請求項 4】

前記導電性粒子の主成分としてカーボンブラックが含有されており、前記アンダーコート層の厚さが $0.2 \sim 5 \mu\text{m}$ であることを特徴とする請求項1又は2記載の電気化学キャパシタ用電極。

20

【請求項 5】

前記導電性粒子の主成分としてカーボンブラックとグラファイトとが含有されており、前記アンダーコート層の厚さが $0.2 \sim 10 \mu\text{m}$ であることを特徴とする請求項1又は2記載の電気化学キャパシタ用電極。

【請求項 6】

前記導電性粒子における前記グラファイトの含有量が、導電性粒子全量を基準として67質量%以下であることを特徴とする請求項5記載の電気化学キャパシタ用電極。

【請求項 7】

前記グラファイトのBET比表面積が $10 \text{ m}^2 / \text{g}$ 以上であることを特徴とする請求項5又は6記載の電気化学キャパシタ用電極。

30

【請求項 8】

前記カーボンブラックのBET比表面積が $50 \text{ m}^2 / \text{g}$ 以上であることを特徴とする請求項4～7のうちのいずれか一項に記載の電気化学キャパシタ用電極。

【請求項 9】

前記多孔体層及び前記アンダーコート層の少なくとも一方における前記バインダーが、フッ素ゴムからなることを特徴とする請求項1～8のうちのいずれか一項に記載の電気化学キャパシタ用電極。

【請求項 10】

前記アンダーコート層形成用塗布液及び前記多孔体層形成用塗布液の少なくとも一方の塗布方法が、エクストルージョンラミネーション法により行われることを特徴とする請求項1～9のうちのいずれか一項に記載の電気化学キャパシタ用電極。

40

【請求項 11】

電子伝導性を有する平板状の集電体と、電子伝導性を有する多孔体層と、前記集電体と前記多孔体層との間に配置される電子伝導性を有するアンダーコート層とを有する電気化学キャパシタ用電極の製造方法であって、導電性粒子と、該導電性粒子に結着可能な第1のバインダーと、該第1のバインダーを溶解可能な第1の液体とを含むアンダーコート層形成用塗布液を調製する工程と、前記アンダーコート層形成用塗布液を前記集電体の面上に塗布し、その後、前記第1の液体を除去する工程と、

50

電子伝導性を有する多孔体粒子と、前記多孔体粒子を結着可能な第２のバインダーと、該第２のバインダーを溶解及び／又は分散可能な第２の液体とを含む多孔体層形成用塗布液を調製する工程と、
前記多孔体層形成用塗布液を前記アンダーコート層上に塗布し、その後、前記第２の液体を除去する工程と、
を含むことを特徴とする電気化学キャパシタ用電極の製造方法。

【請求項１２】

互いに対向する平板状の第１の電極及び平板状の第２の電極と、
前記第１の電極と前記第２の電極との間に隣接して配置される平板状のセパレータと、
電解質溶液と、
前記第１の電極、前記第２の電極、前記セパレータ及び前記電解質溶液を密閉した状態で収容するケースと、
を有しており、
前記第１の電極及び前記第２の電極のうちの少なくとも一方が、請求項１～１０のうちのいずれか一項に記載の電気化学キャパシタ用電極であることを特徴とする電気化学キャパシタ。

【請求項１３】

前記第１の電極及び前記第２の電極の両方が、請求項１～１０のうちのいずれか一項に記載の電気化学キャパシタ用電極であることを特徴とする請求項１２に記載の電気化学キャパシタ。

【請求項１４】

前記セパレータは絶縁性の多孔体からなり、
前記電解質溶液は、少なくともその一部が前記第１の電極、前記第２の電極、及び、前記セパレータの内部に含有されていることを特徴とする請求項１２又は１３に記載の電気化学キャパシタ。

【請求項１５】

前記ケースが、可とう性を有し互いに対向する一対のフィルムを含んで形成されていることを特徴とする請求項１２～１４のうちのいずれか一項に記載の電気化学キャパシタ。

【請求項１６】

互いに対向する平板状の第１の電極及び平板状の第２の電極と、前記第１の電極と前記第２の電極との間に隣接して配置される平板状のセパレータと、電解質溶液と、前記第１の電極、前記第２の電極、前記セパレータ及び前記電解質溶液を密閉した状態で収容するケースと、を有する電気化学キャパシタ用電極の製造方法であって、
前記第１の電極及び前記第２の電極の少なくとも一方を、請求項１１に記載の電気化学キャパシタ用電極の製造方法により製造する工程と、
前記第１の電極と前記第２の電極との間に隣接して平板状のセパレータを配置する工程と、
前記第１の電極、前記第２の電極、前記セパレータを前記ケースに収容する工程と、
前記電解質溶液を前記ケースに注入する工程と、
前記ケースを密閉する工程と、
を有することを特徴とする電気化学キャパシタの製造方法。

【請求項１７】

前記第１の電極及び前記第２の電極の両方を、請求項１１に記載の電気化学キャパシタ用電極の製造方法によって製造することを特徴とする請求項１６に記載の電気化学キャパシタの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【０００１】

【発明の属する技術分野】

本発明は、電気化学キャパシタ用電極及びそれを用いた電気化学キャパシタに関する。

【０００２】

10

20

30

40

50

【従来の技術】

電気二重層キャパシタをはじめとする電気化学キャパシタは、小型化、軽量化が容易に可能であるため、例えば、携帯機器（小型電子機器）等の電源のバックアップ用電源、電気自動車やハイブリッド車向けの補助電源等として期待されており、その性能向上のための様々な検討がなされている。

【0003】

特に、近年の携帯機器等の小型軽量化への要求に応えるために、電気化学キャパシタが搭載されるべき機器において要求される十分な性能を保持したまま、更なる小型軽量化を図り、より小さな設置スペースに設置可能な電気化学キャパシタの開発が要求されている。すなわち、電気化学キャパシタの単位質量当たりのエネルギー密度の向上及び単位体積当りのエネルギー密度の向上が要求されている。

10

【0004】

そのため、例えば、合成樹脂の層や金属箔等の金属層を備えた複合包装フィルム（ラミネートフィルム）を2枚重ね合せてその縁部をヒートシール（熱融着）して作製した軽量のケース（封入袋）を、一対の電極（アノード及びカソード）及び電解質等の電気化学キャパシタの構成要素を封入する外装容器として使用した構成のものが作製されている。

【0005】

なお、本明細書においては、ケースの材料となる2枚のフィルムのそれぞれのヒートシール（熱融着）される側の面（以下、各フィルムの「内面」という）の縁部の領域を「シール部」という。

20

【0006】

また、電気化学キャパシタの小型化及び軽量化を実現するために、電気化学キャパシタ内の電極の小型化及び軽量化も望まれており、電極の単位質量当たりの静電容量や単位体積当たりの静電容量等の電極特性の向上が要求されている。

【0007】

このような電気化学キャパシタに用いられる電極としては、繊維状の活性炭をフェルト状とし、その片側に集電体（アルミ等）を蒸着又は接着させたものや、粒状の活性炭をテトラフルオロエチレン等のバインダーと混練した後シート状に成形し、その片側に集電体を蒸着又は接着させたもの等が知られている。また、例えば、活性炭等の多孔体及びバインダーからなる混練物をシート状に成形した分極性電極（電極層）を、カーボンブラック及びバインダーからなる中間層を介して集電体に接着させてなる平板状の電気化学キャパシタ用電極が提案されており、電極層と集電体との間の密着性の向上や接触抵抗の低減が図られている（例えば、特許文献1～4参照）。

30

【0008】

【特許文献1】

特開2000-208373号公報

【特許文献2】

特開2001-284184号公報

【特許文献3】

特開2002-75805号公報

【特許文献4】

特開2002-50546号公報

40

【0009】

【発明が解決しようとする課題】

しかしながら、上述したようなフェルト状及びシート状に成形した活性炭と集電体とを蒸着又は接着させてなる従来の電極では、活性炭と集電体との物理的な密着性の向上や内部抵抗の低減が十分になされておらず、また、電極特性の向上に限界があるため、十分な電極特性を保持したまま、更なる小型化及び軽量化を実現することが困難であった。

【0010】

また、上記各公報に記載された電極では、電極層を予めシート状に成形しており、このシ

50

ート状の電極層と集電体とを中間層を介して接着しているため、電極層はシートの形状を維持するだけの機械的強度を満足する厚さが必要となり、電極層の薄膜化を図ることが困難であった。

【0011】

また、シート状に成形された電極層は、該電極層内における活性炭等の多孔体粒子及びバインダーの分散性が不十分であるため、十分な機械的強度を得るために電極層を厚くしたり、バインダーの使用量を多くしたりする必要がある、そのため、電極の薄膜化が困難であったり、電極の内部抵抗が増大してしまうという問題があった。また、このような電極を電気二重層キャパシタの電極として使用する場合には、電気二重層界面が十分な大きさを形成することができず、優れた電極特性を得ることが困難であった。

10

【0012】

更に、中間層とシート状の電極層との接触抵抗が十分に低減されておらず、中間層の存在に起因した電極の内部抵抗の増大を招いていた。

【0013】

すなわち、上記各公報に記載された電極を用いた電気化学キャパシタでは、該電気化学キャパシタが搭載されるべき機器において要求される十分な性能（キャパシタ特性）を保持したまま、更なる小型化及び軽量化を図ることが困難であり、携帯機器等の小型軽量化への要求に対して十分に応えることができていなかった。

【0014】

本発明は、上記従来技術の有する課題に鑑みてなされたものであり、薄膜化が容易な構成を有しつつ、内部抵抗が十分に低減されており、優れた電極特性を有する、電気化学キャパシタの小型化及び軽量化に有用な電気化学キャパシタ用電極及びそれを用いた電気化学キャパシタを提供することを目的とする。

20

【0015】

【課題を解決するための手段】

本発明者らは、上記目的を達成すべく鋭意研究を重ねた結果、特定の成分を含有する電子伝導性を有する多孔体層が特定の成分を含有するアンダーコート層を介して集電体上に積層されており、上記アンダーコート層と上記多孔体層の両方がそれぞれの構成成分を含む塗布液の塗布により形成されていることによって上記目的が達成されることを見出し、本発明に到達した。

30

【0016】

すなわち、本発明は、電子伝導性を有する平板状の集電体と、電子伝導性を有する多孔体層と、前記集電体と前記多孔体層との間に配置される電子伝導性を有するアンダーコート層とを有しており、前記アンダーコート層は、導電性粒子と、該導電性粒子に結着可能な第1のバインダーと、該第1のバインダーを溶解可能な第1の液体とを含むアンダーコート層形成用塗布液を前記集電体へ塗布することにより形成されており、前記多孔体層は、電子伝導性を有する多孔体粒子と、前記多孔体粒子を結着可能な第2のバインダーと、該第2のバインダーを溶解及び／又は分散可能な第2の液体とを含む多孔体層形成用塗布液を前記アンダーコート層上に塗布することにより形成されていること、を特徴とする電気化学キャパシタ用電極を提供する。

40

【0017】

ここで、上記「アンダーコート層形成用塗布液」とは、導電性粒子と該導電性粒子に結着可能な第1のバインダーと該第1のバインダーを溶解可能な第1の液体とを少なくとも含む塗布液であって、上記導電性粒子と上記第1のバインダーとが上記第1の液体中で十分に分散されており、且つ、各種塗布方法により集電体に均一に塗布可能な程度の流動性を呈するように調製された塗布液である。

【0018】

このような物性を備えるために、上記アンダーコート層形成用塗布液は、上記導電性粒子の質量を X_1 、上記第1の液体の質量を Y_1 とした場合、 Y_1 / X_1 の値が下記式：

$$4. \quad 0 \leq Y_1 / X_1 \leq 19.0$$

50

の条件を満たすように調製されていることが好ましい。

【0019】

上記「多孔体層形成用塗布液」とは、電子伝導性を有する多孔体粒子と該多孔体粒子に結着可能な第2のバインダーと該第2のバインダーを溶解及び／又は分散可能な第2の液体とを少なくとも含有する塗布液であって、上記多孔体粒子と上記第2のバインダーとが上記第2の液体中で十分に分散されており、且つ、各種塗布方法によりアンダーコート層上に均一に塗布可能な程度の流動性を呈するように調製された塗布液である。なお、上記第2の液体は、上記第2のバインダーの一部を溶解させ、一部を分散させることが可能な液体であってもよい。

【0020】

このような物性を備えるために、上記多孔体層形成用塗布液は、上記多孔体粒子の質量を X_2 、上記第2の液体の質量を Y_2 とした場合、 Y_2 / X_2 の値が下記式：

$$2.3 \leq Y_2 / X_2 \leq 4.0$$

の条件を満たすように調製されていることが好ましい。

【0021】

上記「アンダーコート層」とは、上記アンダーコート層形成用塗布液を集電体に塗布することで形成される、電子伝導性を有する層であって、多孔体層と集電体との物理的且つ電気的な密着性を向上させる役割を果たす層である。そして、このアンダーコート層は、上記の密着性を付与するために電気的密着性を主に付与する導電性粒子と物理的密着性を主に付与する第1のバインダーとを少なくとも含有している。

【0022】

上記「多孔体層」とは、上記多孔体層形成用塗布液をアンダーコート層上に塗布することで形成される、電子伝導性を有する層であって、電気化学キャパシタの電荷の蓄電と放電に寄与する電子伝導性を有する多孔体粒子と第2のバインダーとを少なくとも含有する層である。

【0023】

このような構成を有する電気化学キャパシタ用電極は、アンダーコート層と多孔体層とがいずれも塗布によって形成されていることにより、各層が物理的且つ電気的に優れた密着性を有しているとともに、電極の薄膜化（例えば、 $100 \mu\text{m}$ 以下）を容易に行うことができる。

【0024】

また、アンダーコート層は、上述したようにアンダーコート層形成用塗布液として調製したものを集電体上に塗布して形成されているため、導電性粒子及び第1のバインダーが高分散した状態でアンダーコート層中に均一に存在しており、そのため、物理的及び電気的に優れた密着性を得ることができる。そして、優れた密着性が得られることによって、電極の内部抵抗を十分に低減することができる。

【0025】

更に、多孔体層は、上述したように多孔体層形成用塗布液として調製したものをアンダーコート層上に塗布して形成されているため、多孔体層とアンダーコート層の界面において各層の一部が互いに混ざり合い、より優れた密着性を得ることができる。また、電子伝導性を有する多孔体粒子及び第2のバインダーが高分散した状態で多孔体層中に均一に存在しており、且つ、第2のバインダーの含有量を十分に低減することが可能であるため、優れた電極特性を得ることができる。特に、電気二重層キャパシタの場合には、二重層界面を十分に確保することができる。そして、このような優れた電極特性を有する電気化学キャパシタ用電極を用いた電気化学キャパシタは、該電気化学キャパシタが搭載されるべき機器において要求される十分な性能を保持したまま、更なる小型化及び軽量化を実現することが可能となる。

【0026】

本発明はまた、電子伝導性を有する平板状の集電体と、電子伝導性を有する多孔体層と、前記集電体と前記多孔体層との間に配置される電子伝導性を有するアンダーコート層とを

10

20

30

40

50

有する電気化学キャパシタ用電極の製造方法であって、導電性粒子と、該導電性粒子に結着可能な第1のバインダーと、該第1のバインダーを溶解可能な第1の液体とを含むアンダーコート層形成用塗布液を調製する工程と、前記アンダーコート層形成用塗布液を前記集電体の面上に塗布し、その後、前記第1の液体を除去する工程と、電子伝導性を有する多孔体粒子と、前記多孔体粒子を結着可能な第2のバインダーと、該第2のバインダーを溶解及び／又は分散可能な第2の液体とを含む多孔体層形成用塗布液を調製する工程と、前記多孔体層形成用塗布液を前記アンダーコート層上に塗布し、その後、前記第2の液体を除去する工程と、を含むことを特徴とする上記電気化学キャパシタ用電極の製造方法を提供する。

【0027】

10

ここで、上記第1の液体を除去する方法及び上記第2の液体を除去する方法は、自然乾燥によって除去する方法や、ヒーター等を用いて積極的に乾燥させることにより除去する方法等によって行うことができる。そして、上記第1の液体や上記第2の液体は、実用的範囲で除去されていればよく、完全に除去されている必要はない。

【0028】

かかる製造方法によれば、先に述べた本発明の電気化学キャパシタ用電極を容易且つ確実に製造することが可能となる。

【0029】

本発明はまた、互いに対向する平板状の第1の電極及び平板状の第2の電極と、前記第1の電極と前記第2の電極との間に隣接して配置される平板状のセパレータと、電解質溶液と、前記第1の電極、前記第2の電極、前記セパレータ及び前記電解質溶液を密閉した状態で収容するケースと、を有しており、前記第1の電極及び前記第2の電極のうちの少なくとも一方が、請求項1～10のうちのいずれか一項に記載の電気化学キャパシタ用電極であることを特徴とする電気化学キャパシタを提供する。

20

【0030】

ここで、本発明の電気化学キャパシタにおいて、平板状の第1の電極と平板状の第2の電極との間に配置される平板状のセパレータは、その一方の面を第1の電極の第2の電極側の面（以下、「内面」という）に接触した状態で配置されており、かつ、他方の面を第2の電極の第1の電極側の面（以下、「内面」という）に接触した状態で配置されている。すなわち、本発明の電気化学キャパシタにおいては、セパレータは、第1の電極及び第2の電極に対して接触した状態で配置されているが、熱圧着等により接合された状態とはなっていない。

30

【0031】

セパレータを熱圧着等により第1の電極及び第2の電極に接合させると、1) 両電極中の電気二重層形成に寄与する細孔或は空隙が潰される、2) セパレータ中の電気二重層形成に寄与する細孔も部分的に潰されるため、内部抵抗が大きくなる。特に、小型電子機器に搭載されるキャパシタ容量の小さな小型の電気化学キャパシタでは、内部抵抗（インピーダンス）の僅かな差が顕著に放電特性に影響する。内部抵抗が増大すると、オーム損（IR損）が大きくなり放電特性が低下する。特に大電流を放電させる場合にオーム損が大きくなり、放電が不可能になる場合がある。そのため、本発明の電気二重層キャパシタでは、セパレータが第1の電極及び第2の電極に対して上述のように接触した状態で配置された構成を採用する。

40

【0032】

このような構成を有する電気化学キャパシタは、上述した本発明の電気化学キャパシタ用電極を少なくとも1つ用いているため、該電気化学キャパシタが搭載されるべき機器において要求される十分な性能を保持したまま、更なる小型化及び軽量化が実現され、携帯用の小型電子機器内等の限られた狭い設置スペースにも設置することが可能となる。

【0033】

本発明は更に、互いに対向する平板状の第1の電極及び平板状の第2の電極と、前記第1の電極と前記第2の電極との間に隣接して配置される平板状のセパレータと、電解質溶液

50

と、前記第1の電極、前記第2の電極、前記セパレータ及び前記電解質溶液を密閉した状態で收容するケースと、を有する電気化学キャパシタ用電極の製造方法であって、前記第1の電極及び前記第2の電極の少なくとも一方を、上記本発明の電気化学キャパシタ用電極の製造方法により製造する工程と、前記第1の電極と前記第2の電極との間に隣接して平板状のセパレータを配置する工程と、前記第1の電極、前記第2の電極、前記セパレータを前記ケースに收容する工程と、前記電解質溶液を前記ケースに注入する工程と、前記ケースを密閉する工程と、を有することを特徴とする電気化学キャパシタの製造方法を提供する。

【0034】

かかる製造方法によれば、先に述べた本発明の電気化学キャパシタを容易且つ確実に製造することが可能となる。

【0035】

【発明の実施の形態】

以下、図面を参照しながら本発明による電気化学キャパシタ用電極及びその製造方法、並びに該電気化学キャパシタ用電極を用いた電気化学キャパシタ及びその製造方法について、その好適な実施形態について説明する。なお、以下の説明では、同一又は相当部分には同一符号を付し、重複する記載は省略する。

【0036】

（電気化学キャパシタ用電極）

図1は、本発明の電気化学キャパシタ用電極の模式断面図である。図1に示すように、本発明の電気化学キャパシタ用電極10は、電子伝導性を有する集電体16と、該集電体16上に形成された電子伝導性を有するアンダーコート層17と、該アンダーコート層17上に形成された電子伝導性を有する多孔体層18とからなる。

【0037】

集電体16は、アンダーコート層17を介して多孔体層18への電荷の移動を十分に行うことができる良導体であれば特に制限されず、公知の電気化学キャパシタ用電極に用いられる集電体を使用することができる。例えば、集電体16としては、アルミニウム等の金属箔等が挙げられ、金属箔としては、エッチング加工されたものや圧延加工されたもの等が特に制限なく使用可能である。

【0038】

この集電体16の厚さは、電極10の小型化及び軽量化を図る観点から、20～50 μ mであることが好ましく、20～30 μ mであることがより好ましい。

【0039】

アンダーコート層17は、集電体16と多孔多層18との間に配置される層であって、電極10における各層（集電体16、アンダーコート層17及び多孔体層18）の物理的及び電気的な密着性を付与する層であり、その構成材料として導電性粒子と該導電性粒子に結着可能な第1のバインダーとを少なくとも含有している。そして、アンダーコート層17は、以下のようにして形成される。すなわち、先ず、導電性粒子、第1のバインダー及び該第1のバインダーを溶解可能な第1の液体を含むアンダーコート層形成用塗布液を調製し、次いで、これを集電体16の面上に塗布し、その後、第1の液体を除去することで形成される。

【0040】

ここで、例えば図2に示すように、アンダーコート層形成用塗布液L1は、攪拌子SB1を入れた容器C1中に、導電性粒子P1、第1のバインダーP2及び第1の液体S1を投入し、攪拌することにより調製される。攪拌時間や攪拌時の温度としては特に制限されないが、均一な分散状態とする点で、攪拌時間は1～5時間程度、攪拌時の温度は20～50℃程度とすることが好ましい。

【0041】

導電性粒子P1としては、集電体16と多孔体層18との間での電荷の移動が十分に進行可能な電子伝導性を有する粒子であれば特に制限はなく、例えば、電子伝導性を有する炭

10

20

30

40

50

素材料等からなる粒子が挙げられ、具体的な炭素材料としては、優れた電子伝導性を得る観点から、カーボンブラックを含む炭素材料及びカーボンブラックとグラファイトとを含む炭素材料が好ましく挙げられる。

【0042】

更に、上記炭素材料としては、優れた電子伝導性を得る観点から、X線回折によって求まる格子面間隔(d_{002})が $0.335 \sim 0.338 \text{ nm}$ 、結晶子の積み重なり厚さ(L_{c002})が $50 \sim 80 \text{ nm}$ であるものが好ましい。

【0043】

上記カーボンブラックとしては、例えば、アセチレンブラック、ケツフェンブラック、ファーネスブラック等が挙げられるが、本発明においてはアセチレンブラックが好ましく用いられる。また、上記カーボンブラックの平均粒径としては、好ましくは $25 \sim 50 \text{ nm}$ であり、窒素吸着等温線からBET等温吸着式を用いて求められるBET比表面積としては、好ましくは $50 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上、より好ましくは $50 \sim 140 \text{ m}^2/\text{g}$ である。このようなカーボンブラックを用いることによって、アンダーコート層に優れた電子伝導性を付与することが可能となり、内部抵抗が十分に低減される傾向がある。

【0044】

上記グラファイトとしては、例えば、天然グラファイト、人造グラファイト、膨張グラファイト等が挙げられるが、本発明においては人造グラファイトが好ましく用いられる。また、上記グラファイトの平均粒径としては、好ましくは $4 \sim 6 \mu\text{m}$ であり、BET比表面積としては、好ましくは $10 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上、より好ましくは $15 \sim 30 \text{ m}^2/\text{g}$ である。このようなグラファイトを用いることによって、アンダーコート層に優れた電子伝導性を付与することが可能となり、内部抵抗が十分に低減される傾向があるとともに、アンダーコート層の厚さが厚くなった場合でも内部抵抗の増大を抑制することができる傾向がある。

【0045】

第1のバインダーP2としては、上記導電性粒子P1に結着可能なバインダーであれば特に制限はなく、例えば、ポリテトラフルオロエチレン(PTFE)、ポリフッ化ビニリデン(PVDF)、ポリエチレン(PE)、ポリプロピレン(PP)、フッ素ゴム等が挙げられるが、本発明においてはフッ素ゴムが好ましく用いられる。このようなバインダーを用いることにより、少ない配合量であっても導電性粒子P1を十分に結着することが可能となる傾向があるとともに、電極10における各層の電氣的及び物理的な密着性が向上する傾向がある。

【0046】

上記フッ素ゴムとしては、例えば、ビニリデンフルオライドーヘキサフルオロプロピレン系フッ素ゴム(VDF-HFP系フッ素ゴム)、ビニリデンフルオライドーヘキサフルオロプロピレンーテトラフルオロエチレン系フッ素ゴム(VDF-HFP-TFE系フッ素ゴム)、ビニリデンフルオライドーペンタフルオロプロピレン系フッ素ゴム(VDF-PFP系フッ素ゴム)、ビニリデンフルオライドーペンタフルオロプロピレンーテトラフルオロエチレン系フッ素ゴム(VDF-PFP-TFE系フッ素ゴム)、ビニリデンフルオライドーパーフルオロメチルビニルエーテルーテトラフルオロエチレン系フッ素ゴム(VDF-PFMVE-TFE系フッ素ゴム)、ビニリデンフルオライドークロロトリフルオロエチレン系フッ素ゴム(VDF-CTFE系フッ素ゴム)等が挙げられるが、VDF、HFP及びTFEからなる群から選択される少なくとも二種が共重合してなるフッ素ゴムが好ましく、密着性や耐薬品性がより向上する傾向があることから、上記群の三種が共重合してなるVDF-HFP-TFE系フッ素ゴムが特に好ましい。

【0047】

第1の液体S1としては、上記第1のバインダーP2を溶解可能な液体であれば特に制限はなく、例えば、メチルエチルケトン(MEK)やメチルイソブチルケトン(MIBK)等のケトン系溶剤等が挙げられる。

【0048】

10

20

30

40

50

アンダーコート層形成用塗布液 L 1 における導電性粒子 P 1 及び第 1 のバインダー P 2 の配合量は、第 1 の液体 S 1 を除く固形分全量（すなわち、アンダーコート層全量）を基準として、導電性粒子 P 1 が好ましくは 20～90 質量%、より好ましくは 50～70 質量%、バインダー P 2 が好ましくは 10～80 質量%、より好ましくは 30～50 質量%である。導電性粒子 P 1 の配合量が前記下限値未満である場合には、形成されるアンダーコート層の電子伝導性が低下し、内部抵抗が増大してしまう傾向があり、配合量が前記上限値を超える場合には、相対的に第 1 のバインダー P 2 の配合量が低下するため、物理的な密着性が低下してしまう傾向がある。

【0049】

また、アンダーコート層形成用塗布液 L 1 における第 1 の液体 S 1 の配合量は、既に述べたように、導電性粒子 P 1 の質量を X_1 、第 1 の液体 S 1 の質量を Y_1 とした場合、 Y_1 / X_1 の値が下記式：

$$4.0 \leq Y_1 / X_1 \leq 19.0$$

となるような配合量とすることが好ましい。 Y_1 / X_1 の値が前記下限値未満である場合には、アンダーコート層形成用塗布液 L 1 における導電性粒子 P 1 及び第 1 のバインダー P 2 の分散性が低下し、内部抵抗の増大や電氣的及び物理的な密着性の低下を招く傾向がある。一方、 Y_1 / X_1 の値が前記上限値を超える場合には、流動性が高くなり過ぎてしまい、均一な塗布が困難となる傾向がある。すなわち、固形成分濃度が低過ぎるため、一度の塗布作業でアンダーコート層を均一に形成することが困難となり、塗布回数が増えて製造効率が低下してしまう傾向がある。

【0050】

アンダーコート層 17 は、このようなアンダーコート層形成用塗布液 L 1 を集電体 16 の一方の面上に塗布し、その後第 1 の溶液を除去することによって形成され、その厚さは、0.2～10 μm であることが好ましく、0.5～6 μm であることがより好ましい。厚さが前記下限値未満である場合には、アンダーコート層の塗布ムラが発生しやすくなり、電極 10 における各層の電氣的及び物理的な密着性の低下や、内部抵抗の増大が発生しやすくなる傾向があり、厚さが前記上限値を超える場合には、電極 10 の内部抵抗が増大する傾向がある。

【0051】

なお、上記アンダーコート層 17 の厚さは、以下に説明するように、該アンダーコート層 17 の構成材料の一つである導電性粒子 P 1 の主成分によって、より好ましい範囲が変動する傾向がある。ここで、上記「主成分」とは、導電性粒子 P 1 中に、該導電性粒子 P 1 全量を基準として 50 質量%以上含有されている成分のことをいう。

【0052】

上記アンダーコート層 17 は、好ましくは上記導電性粒子 P 1 の主成分がカーボンブラックであり、且つ、アンダーコート層 17 の厚さが 0.2～5 μm であり、より好ましくは、厚さが 0.5～3 μm である。

【0053】

また、上記アンダーコート層 17 は、好ましくは上記導電性粒子 P 1 の主成分がカーボンブラック及びグラファイトであり、且つ、アンダーコート層 17 の厚さが 0.2～10 μm であり、より好ましくは、厚さが 3～6 μm である。ここで、主成分がカーボンブラック及びグラファイトであるとは、カーボンブラックとグラファイトとを足した成分が、導電性粒子 P 1 中に、該導電性粒子 P 1 全量を基準として 50 質量%以上含有されていることをいう。

【0054】

このような各構成材料において、厚さが上述の各下限値未満である場合には、アンダーコート層の塗布ムラが発生しやすくなり、電極 10 における各層の電氣的及び物理的な密着性の低下や、内部抵抗の増大が発生しやすくなる傾向がある。また、厚さが上述の各上限値を超える場合には、電極 10 の内部抵抗が増大する傾向がある。

【0055】

10

20

30

40

50

また、上記導電性粒子P1の主成分として、カーボンブラックとグラファイトとが含有されている場合、上記カーボンブラック及びグラファイトの含有量は、導電性粒子P1の全量を基準として、カーボンブラックが好ましくは33質量%以上、より好ましくは50～75質量%であり、グラファイトが好ましくは67質量%、より好ましくは25～50質量%である。カーボンブラックとグラファイトとがこのような含有量で含有されていることによって、アンダーコート層が上記厚さの範囲内である限りにおいて、電極10の内部抵抗が十分に低減されるとともに、電極10の各層の密着性が向上する傾向がある。特に、カーボンブラックが上記含有量で含有されていることによって、アンダーコート層の厚さが上記厚さの範囲内で厚くなった場合でも優れた電子伝導性を付与することができる。

【0056】

多孔体層18は、アンダーコート層17上に形成される電荷の蓄電と放電に寄与する層であり、その構成材料として電子伝導性を有する多孔体粒子と該多孔体粒子に結着可能な第2のバインダーとを少なくとも含有している。そして、多孔体層18は、以下のようにして形成される。すなわち、先ず、多孔体粒子、第2のバインダー及び該第2のバインダーを溶解可能な第2の液体を少なくとも含む多孔体層形成用塗布液を調製し、次いで、これをアンダーコート層17上に塗布し、その後、第2の液体を除去することで形成される。なお、多孔体層18は、より優れた電子伝導性を得るために導電助剤を更に含有していることが好ましい。

【0057】

ここで、例えば図3に示すように、多孔体層形成用塗布液L3は、攪拌子SB2を入れた容器C2中に、導電性粒子P3、第2のバインダーP4、第2の液体S2及び必要に応じて導電助剤P5を投入し、攪拌することにより調製される。攪拌時間や攪拌時の温度としては特に制限されないが、均一な分散状態とする点で、攪拌時間は1～5時間程度、攪拌時の温度は20～50℃程度とすることが好ましい。

【0058】

多孔体粒子P3としては、電荷の蓄電と放電に寄与する電子伝導性を有する多孔体粒子であれば特に制限はなく、例えば、粒状又は繊維状の賦活処理済みの活性炭等が挙げられる。

【0059】

また、上記多孔体粒子P3の平均粒径は、好ましくは3～20 μm であり、BET比表面積は、好ましくは1500 m^2/g 以上、より好ましくは2000～2500 m^2/g である。このような多孔体粒子P3を用いることによって、電極10は優れた静電容量が得られる傾向がある。

【0060】

第2のバインダーP4としては、上記多孔体粒子P3に結着可能なバインダーであれば特に制限はなく、例えば、上記第1のバインダーP2と同様のバインダーが挙げられ、中でもフッ素ゴムが好ましい。このようなバインダーを用いることにより、少ない配合量であっても多孔体粒子P3を十分に結着することが可能となる傾向があり、二重層界面の大きさが向上し、電極特性が向上する傾向がある。

【0061】

上記フッ素ゴムとしては、上記第1のバインダーP2において示したものと同様のフッ素ゴムが挙げられ、中でもVDF、HFP及びTFEからなる群から選択される少なくとも二種が共重合してなるフッ素ゴムが好ましく、密着性や耐薬品性がより向上する傾向があることから、上記群の三種が共重合してなるVDF-HFP-TFE系フッ素ゴムが特に好ましい。また、アンダーコート層にかかる第1のバインダーP2及び多孔体層にかかる第2のバインダーP4として、より優れた物理的な密着性が得られる傾向があることから、同一のバインダーを用いることが好ましい。

【0062】

必要に応じて添加される導電助剤P5としては、電子伝導性を有する粒子であれば特に制限は無く、例えば、上記導電性粒子P1として説明したようなカーボンブラックを含む炭

10

20

30

40

50

素材料及びカーボンブラックとグラファイトとを含む炭素材料が好ましく挙げられ、平均粒径やBET比表面積についても上記導電性粒子P1で説明した範囲のものが好ましく用いられる。また、これらの中でも導電助剤P5としては、電子伝導性を付与する効果がより確実に得られる傾向があることから、上記平均粒径及び上記BET比表面積の範囲を満たすアセチレンブラックが好ましく用いられる。

【0063】

第2の液体S2としては、上記第2のバインダーP4を溶解及び／又は分散可能な液体であれば特に制限はなく、上記第1の液体S1と同様の液体が挙げられる。

【0064】

多孔体層形成用塗布液L3における多孔体粒子P3、第2のバインダーP4及び導電助剤P5の配合量は、第2の液体S2を除く固形分全量（すなわち、多孔体層全量）を基準として、多孔体粒子P3が好ましくは70～95質量%、より好ましくは80～87質量%、第2のバインダーP4が好ましくは3～15質量%、より好ましくは5～10質量%、導電助剤P5が好ましくは2～15質量%、より好ましくは5～10質量%である。多孔体粒子P3の配合量が前記下限値未満である場合には、十分な静電容量が得られず、電極特性が低下してしまう傾向があり、前記上限値を超える場合には、相対的に第2のバインダーP4の配合量が低下するため、多孔体粒子P3が十分に結着されず、多孔体層18及び電極10全体としての機械的強度が低下する傾向がある。

【0065】

また、多孔体層形成用塗布液L3における第2の液体S2の配合量は、既に述べたように、多孔体粒子P2の質量を X_2 、第2の液体S2の質量を Y_2 とした場合、 Y_2/X_2 の値が下記式：

$$2.3 \leq Y_2/X_2 \leq 4.0$$

となるような配合量とすることが好ましい。 Y_2/X_2 の値が前記下限値未満である場合には、多孔体層形成用塗布液L3における多孔体粒子P3及び第2のバインダーP4の分散性が低下し、内部抵抗の増大や機械的強度の低下を招く傾向がある。一方、 Y_2/X_2 の値が前記上限値を超える場合には、流動性が高くなり過ぎてしまい、均一な塗布が困難となる傾向がある。すなわち、固形成分濃度が低過ぎるため、一度の塗布作業で多孔体層を均一に形成することが困難となり、塗布回数が増えて製造効率が低下してしまう傾向がある。

【0066】

多孔体層18は、このような多孔体層形成用塗布液L3をアンダーコート層17上に塗布し、その後第2の溶液を除去することによって形成され、その厚さは、40～140 μm であることが好ましく、40～100 μm であることがより好ましい。本発明の電気化学キャパシタ用電極10の構成によれば、多孔体層18を上記範囲にまで薄膜化することが可能であり、このような厚さとすることによって、電気化学キャパシタ用電極10を用いて得られた電気化学キャパシタの小型化及び軽量化が可能となる傾向がある。そして、電気化学キャパシタ用電極10は、既に述べたように、その構成に起因した優れた電極特性を有しているため、小型化及び軽量化された場合であっても電気化学キャパシタ用電極10が搭載されるべき機器において要求される十分な性能を保持することが可能となる傾向がある。

【0067】

また、多孔体層18の空隙体積は、60～80 μL であることが好ましい。多孔体層18がこのような空隙体積を有することによって、本発明の電気化学キャパシタ用電極10を用いた電気化学キャパシタにおいて、電解質溶液との接触界面を十分に確保することができる。なお、上記「空隙体積」とは、多孔体層18の全細孔容積を示す値であるが、多孔体層18の構成材料となる粒子間に形成される空隙又は微細なクラックが存在する場合には、この空隙の体積及びクラックの体積も加えて算出される値である。この空隙体積は、エタノール含浸法等の既知の方法により求めることができる。

【0068】

10

20

30

40

以上説明したような、集電体 16、アンダーコート層 17 及び多孔体層 18 を積層してなる電気化学キャパシタ用電極 10 全体としての厚さは、50～200 μm であることが好ましく、60～120 μm であることがより好ましい。このような厚さとすることによって、携帯用の小型機器内の限られた狭い設置スペースにも設置可能な電気化学キャパシタを容易に得ることが可能となる。

【0069】

本発明の電気化学キャパシタ用電極 10 にかかる、上記アンダーコート層 17 及び上記多孔体層 18 を形成する方法において、アンダーコート層形成用塗布液 L1 及び多孔体層形成用塗布液 L3 を塗布する方法としては、従来公知の塗布方法を特に制限なく使用することができ、例えば、エクストルージョンラミネーション法、ドクターブレード法、グラビアコート法、リバースコート法、アプリーケーターコート法、スクリーン印刷法等の方法を採用することができる。これらの方法の中でも、本発明においては、構成成分が高分散した状態でより薄く均一に塗布することができる傾向があることから、エクストルージョンラミネーション法による塗布方法を採用することが好ましい。以下、エクストルージョンラミネーション法による塗布方法を用いて本発明の電気化学キャパシタ用電極 10 を製造する方法について説明する。

【0070】

本発明の電気化学キャパシタ用電極 10 は、図 4、図 5 及び図 6 に示すような装置 70 及び装置 80 を用いてシート状に形成される。

【0071】

図 4 に示す装置 70 は、主として、第 1 のロール 71 と、第 2 のロール 72 と、第 1 のロール 71 と第 2 のロール 72 との間に配置される乾燥機 73 と、2 つの支持ロール 79 とから構成されている。第 1 のロール 71 は、円柱状の巻芯 74 とテープ状の第 1 の積層体シート 75 とから構成されている。この第 1 の積層体シート 75 の一端は巻芯 74 に接続されており、更に第 1 の積層体シート 75 は巻芯 74 に巻回されている。更に第 1 の積層体シート 75 は、基体シート B1 上に金属箔シート 160（電極 10 において集電体 16 となるシート）が積層された構成を有している。

【0072】

また、第 2 のロール 72 は、上記第 1 の積層体シート 75 の他端が接続された円柱状の巻芯 76 を有している。更に、第 2 のロール 72 の巻芯 76 には当該巻芯 76 を回転させるための巻芯駆動用モータ（図示せず）が接続されており、アンダーコート層形成用塗布液 L1 を塗布し、更に乾燥機 73 中において乾燥処理を施された後の第 2 の積層体シート 77 が所定の速度で巻回されるようになっている。

【0073】

先ず、巻芯駆動用モータが回転すると、第 2 のロール 72 の巻芯 76 が回転し、第 1 のロール 71 の巻芯 74 に巻回されている第 1 の積層体シート 75 が第 1 のロール 71 の外部に引き出される。次に、引き出された第 1 の積層体シート 75 の金属箔シート 160 上に、アンダーコート層形成用塗布液 L1 を塗布する。これにより、金属箔シート 160 上にはアンダーコート層形成用塗布液 L1 からなる塗膜 L2 が形成される。次に、巻芯駆動用モータの回転により、塗膜 L2 の形成された第 1 の積層体シート 75 は、支持ロール 79 により乾燥機 73 中に導かれる。乾燥機 73 中において、第 1 の積層体シート 75 上の塗膜 L2 は乾燥され、塗膜 L2 中の第 1 の液体 S1 が除去されて、電極とされたときのアンダーコート層 17 の前駆体となる層 78（以下、「第 1 の前駆体層 78」という）となる。なお、乾燥機 73 中における塗膜 L2 の乾燥は、塗膜 L2 中の第 1 の液体 S1 が十分に除去されるような条件で行われる限りにおいては特に制限はないが、70～130℃、0.1～3 分間の条件で行われることが好ましい。

【0074】

そして、巻芯駆動用モータの回転により、第 1 の積層体シート 75 上に第 1 の前駆体層 78 の形成された第 2 の積層体シート 77 は、支持ロール 79 により巻芯 76 へ導かれて巻芯 76 に巻回される。

10

20

30

40

50

【0075】

次に、第2のロール72に巻回された第2の積層体シート77を、図5に示すように第1のロール71の側に設置し、上記の第1の前駆体層78の形成方法と同様の手順で、第1の前駆体層78上に多孔体層形成用塗布液L3を塗布する。これにより、第1の前駆体層78上には多孔体層形成用塗布液L3からなる塗膜L4が形成される。次いで、乾燥機73中において、第2の積層体シート77上の塗膜L4は乾燥され、塗膜L4中の第2の液体S2が除去されて、電極とされたときの多孔体層18の前駆体となる層88（以下、「第2の前駆体層88」という）となる。なお、乾燥機73中における塗膜L4の乾燥は、塗膜L4中の第2の液体S2が十分に除去されるような条件で行われる限りにおいては特に制限はないが、90～130℃、0.5～5分間の条件で行われることが好ましい。

10

【0076】

そして、第2の積層体シート77上に第2の前駆体層88の形成された第3の積層体シート87は、支持ロール79により巻芯76へ導かれて巻芯76に巻回される。

【0077】

以上の手順により、第1の積層体シート75上に第1の前駆体78が形成され、更にその上に第2の前駆体88が形成された第3の積層体シート87が作製される。なお、上記第2の前駆体88を第1の前駆体層78上に形成する方法については上記の方法に限定されず、他の方法として、以下に説明する方法が挙げられる。

【0078】

すなわち、図4に示すように一旦第2の積層体シート77を第2のロール72に巻回した後、第1のロール71の巻芯74に当該巻芯74を回転させるための巻芯駆動用モータ（図示せず）を接続し、図4に示す方向と逆の方向に巻芯74を回転させる。これによって、第2のロール72に巻回されている第2の積層体シート77が第2のロール72の外部に引き出される。次に、引き出された第2の積層体シート77が乾燥機73に導入される手前で、該第2の積層体シート77の第1の前駆体78上に多孔体層形成用塗布液L3を塗布して塗膜L4を形成し、次いで乾燥させて第2の前駆体層88が形成された第3の積層体シート87を得る方法がある。

20

【0079】

また、更に他の方法として次の方法が挙げられる。すなわち、乾燥機73を所定の間隔において2台配置し、第1の積層体シート75上にアンダーコート層形成用塗布液L1を塗布し、1台目の乾燥機73にて乾燥して第1の前駆体層78を形成し、続いて第1の前駆体層78上に多孔体層形成用塗布液L3を塗布し、2台目の乾燥機73にて乾燥して第2の前駆体層88を形成することで第3の積層体シート87を得て、これを巻芯76に巻回させる方法がある。

30

【0080】

次に、上述のような各種方法を適宜用いて得られた上記の第3の積層体シート87と、図6に示す装置80を使用して電極シート90を作製する。

【0081】

図6に示す装置80は、主として、第1のロール81と、第2のロール82と、第1のロール81と第2のロール82との間に配置されるロールプレス機83とから構成されている。第1のロール81は、円柱状の巻芯84と先に述べたテープ状の第3の積層体シート87とから構成されている。この第3の積層体シート87の一端は巻芯84に接続されており、更に第3の積層体シート87は巻芯84に巻回されている。第3の積層体シート87は、基体シートB1上に金属箔シート160が積層された第1の積層体シート75上に第1の前駆体層78が積層され、更に第1の前駆体層78上に第2の前駆体層88が積層された構成を有している。

40

【0082】

また、第2のロール82は、上記第3の積層体シート87の他端が接続された円柱状の巻芯86を有している。更に、第2のロール82の巻芯86には当該巻芯86を回転させるための巻芯駆動用モータ（図示せず）が接続されており、ロールプレス機83中において

50

プレス処理を施された後の電極シート90が所定の速度で巻回されるようになっている。

【0083】

先ず、巻芯駆動用モータが回転すると、第2のロール82の巻芯86が回転し、第1のロール81の巻芯84に巻回されている第3の積層体シート87が第1のロール81の外部に引き出される。次に、巻芯駆動用モータの回転により、第3の積層体シート90は、ロールプレス機83中に導かれる。ロールプレス機83中には、2つの円柱状のローラ83Aとローラ83Bが配置されている。ローラ83Aとローラ83Bとは、これらの間に第3の積層体シート87が挿入されるように配置されており、これらの間に第3の積層体シート87が挿入される際に、ローラ83Aの側面と第3の積層体シート87の第2の前駆体層88の外表面が接触し、ローラ83Bの側面と第3の積層体シート87の基体シートB1の外表面（裏面）が接触する状態となり、かつ、所定の温度と圧力で第3の積層体シート87を押圧できるように設置されている。

10

【0084】

また、この円柱状のローラ83A及びローラ83Bは、それぞれが第3の積層体シート87の移動方向に従う方向に回転する回転機構が備えられている。更に、この円柱状のローラ83A及びローラ83Bは、それぞれの底面間の長さが第3の積層体シート87の幅以上となる大きさを有している。

【0085】

ロールプレス機83中において、第3の積層体シート87上の第1の前駆体層78及び第2の前駆体層88は加熱及び加圧処理され、それぞれアンダーコート層170（電極10におけるアンダーコート層17）及び多孔体層180（電極10における多孔体層18）となる。そして、巻芯駆動用モータの回転により、第3の積層体シート87上に多孔体層180の形成された電極シート90は、巻芯86に巻回される。

20

【0086】

なお、装置80を使用したプレス処理は、上述のように第1の前駆体層78と第2の前駆体層88とが積層された後に行ってもよいが、先ず、第1の前駆体層78が積層された後に行い、次に、第2の前駆体層88が積層された後に再度行うようにして、それぞれの層が積層される度にプレス処理を行うようにしてもよい。

【0087】

以上説明したような方法により、基体シートB1、金属箔シート160、アンダーコート層170及び多孔体層180がこの順序で積層された電極シート90が得られ、この電極シート90を所望の大きさに切断することによって、本発明の電気化学キャパシタ用電極10が得られる。

30

【0088】

（電気化学キャパシタ）

本発明の電気化学キャパシタは、互いに対向する平板状の第1の電極及び平板状の第2の電極を、それぞれアノード及びカソードとして有しており、アノード及びカソードのうちの少なくとも一方が、上述したような本発明の電気化学キャパシタ用電極である。また、アノード及びカソードの両方が本発明の電気化学キャパシタであるとより好ましい。以下、本発明の電気化学キャパシタの好適な実施形態について、アノード及びカソードの両方が本発明の電気化学キャパシタである場合を例として具体的に説明する。なお、図1で示した本発明の電気化学キャパシタ用電極10は、以下の本発明の電気化学キャパシタにおいて、アノード10として用いる。

40

【0089】

図7は本発明の電気化学キャパシタの好適な一実施形態を示す正面図である。また、図8は図7に示す電気化学キャパシタの内部をアノード10の表面の法線方向からみた場合の展開図である。更に、図9は図7に示す電気化学キャパシタを図7のX1-X1線に沿って切断した場合の模式断面図である。また、図10は図7に示す電気化学キャパシタを図7のX2-X2線に沿って切断した場合の要部を示す模式断面図である。

【0090】

50

図7～図11に示すように、電気二重層キャパシタ1は、主として、互いに対向する平板状のアノード10（第1の電極）及び平板状のカソード20（第2の電極）と、アノード10とカソード20との間に隣接して配置される平板状のセパレータ40と、電解質溶液30と、これらを密閉した状態で収容するケース50とを有しており、更に、アノード10に一方の端部が電氣的に接続されると共に他方の端部がケース50の外部に突出されるアノード用リード12と、カソード20に一方の端部が電氣的に接続されると共に他方の端部がケース50の外部に突出されるカソード用リード22とから構成されている。ここで、「アノード」10及び「カソード」20は説明の便宜上、電気化学キャパシタ1の放電時の極性を基準に決定したものである。

【0091】

そして、電気化学キャパシタ1は、以下に説明する構成を有している。以下、図1及び図7～図14に基づいて本実施形態の各構成要素の詳細を説明する。

【0092】

ケース50は、互いに対向する第1のフィルム51及び第2のフィルム52とを有している。ここで、図8に示すように、本実施形態における第1のフィルム51及び第2のフィルム52は連結されている。すなわち、本実施形態におけるケース50は、一枚の複合包装フィルムからなる矩形状のフィルムを、図8に示す折り曲げ線X3-X3において折り曲げ、矩形状のフィルムの対向する1組の縁部同士（図中の第1のフィルム51の縁部51B及び第2のフィルムの縁部52B）を重ね合せて接着剤を用いるか又はヒートシールを行うことにより形成されている。

【0093】

そして、第1のフィルム51及び第2のフィルム52は、1枚の矩形状のフィルムを上述のように折り曲げた際にできる互いに対向する面を有する該フィルムの部分をそれぞれ示す。ここで、本明細書において、接合された後の第1のフィルム51及び第2のフィルム52のそれぞれの縁部を「シール部」という。

【0094】

これにより、折り曲げ線X3-X3の部分に第1のフィルム51と第2のフィルム52とを接合させるためのシール部を設ける必要がなくなるため、ケース50におけるシール部をより低減することができる。その結果、電気化学キャパシタ1の設置されるべき空間の体積を基準とする体積エネルギー密度をより向上させることができる。なお、上記「体積エネルギー密度」とは、本来、電気化学キャパシタの容器を含む全体積に対する全出力エネルギーの割合で定義されるものである。これに対して、「設置されるべき空間の体積を基準とする体積エネルギー密度」とは、電気化学キャパシタの最大縦、最大横、最大厚さに基づいて求められる見かけ上の体積に対する電気化学キャパシタの全出力エネルギーの割合を意味する。実際に、電気化学キャパシタを小型電子機器に搭載する場合、上述した本来の体積エネルギー密度の向上とともに、設置されるべき空間の体積を基準とする体積エネルギー密度を向上させることが、小型電子機器内の限られたスペースを、デッドスペースを十分に低減した状態で有効利用する観点から重要となる。

【0095】

そして、本実施形態の場合、図7及び図8に示すように、アノード10に接続されたアノード用リード12及びカソード用リード22のそれぞれの一端が、上述の第1のフィルム51の縁部51Bと第2のフィルムの縁部52Bとを接合したシール部から外部に突出するように配置されている。

【0096】

また、第1のフィルム51及び第2のフィルム52を構成するフィルムは、可とう性を有するフィルムであることが好ましい。フィルムは軽量であり薄膜化が容易なため、電気化学キャパシタ自体の形状を薄膜状とすることができる。そのため、本来の体積エネルギー密度を容易に向上させることができるとともに、電気化学キャパシタの設置されるべき空間の体積を基準とする体積エネルギー密度も容易に向上させることができる。

【0097】

10

20

30

40

50

このフィルムは可とう性を有するフィルムであることが好ましく、ケースの十分な機械的強度と軽量性を確保しつつ、ケース外部からケース内部への水分や空気の侵入及びケース内部からケース外部への電解質成分の逸散を効果的に防止する観点から、電解質溶液に接触する合成樹脂製の最内部の層と、最内部の層の上方に配置される金属層とを少なくとも有する「複合包装フィルム」であることが好ましい。第1のフィルム51及び第2のフィルム52として使用可能な複合包装フィルムとしては、例えば、図12及び図13に示す構成の複合包装フィルムが挙げられる。図12に示す複合包装フィルム53は、その内面F50aにおいて電解質溶液に接触する合成樹脂製の最内部の層50aと、最内部の層50aのもう一方の面（外側の面）上に配置される金属層50cとを有する。また、図13に示す複合包装フィルム54は、図12に示す複合包装フィルム53の金属層50cの外側の面に更に合成樹脂製の最外部の層50bが配置された構成を有する。

10

【0098】

第1のフィルム51及び第2のフィルム52として使用可能な複合包装フィルムは、上述の最内部の層をはじめとする1以上の合成樹脂の層、金属箔等の金属層を備えた2以上の層を有する複合包装材であれば特に限定されないが、上記と同様の効果をより確実に得る観点から、図13に示した複合包装フィルム54のように、最内部の層と、最内部の層から最も遠いケース50の外表面の側に配置される合成樹脂製の最外部の層と、最内部の層と最外部の層との間に配置される少なくとも1つの金属層とを有する3層以上の層から構成されていることがより好ましい。

【0099】

最内部の層は可とう性を有する層であり、その構成材料は上記の可とう性を発現させることが可能であり、かつ、使用される電解質溶液に対する化学的安定性（化学反応、溶解、膨潤が起こらない特性）、並びに、酸素及び水（空気中の水分）に対する化学的安定性を有している合成樹脂であれば特に限定されないが、更に酸素、水（空気中の水分）及び電解質溶液の成分に対する透過性の低い特性を有している材料が好ましい。例えば、エンジニアリングプラスチック、並びに、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリエチレン酸変成物、ポリプロピレン酸変成物、ポリエチレンアイオノマー、ポリプロピレンアイオノマー等の熱可塑性樹脂等が挙げられる。

20

【0100】

なお、「エンジニアリングプラスチック」とは、機械部品、電気部品、住宅用材等で使用されるような優れた力学特性と耐熱、耐久性を有しているプラスチックを示し、例えば、ポリアセタール、ポリアミド、ポリカーボネート、ポリオキシテトラメチレンオキシテレフタロイル（ポリブチレンテレフタレート、ポリエチレンテレフタレート、ポリイミド、ポリフェニレンサルファイド等が挙げられる。

30

【0101】

また、上述した図13に示した複合包装フィルム54のように、最内部の層50a以外に、最外部の層50b等のような合成樹脂製の層を更に設ける場合、この合成樹脂製の層も、上記最内部の層と同様の構成材料を使用してもよい。更に、この合成樹脂製の層としては、例えば、ポリエチレンテレフタレート（PET）、ポリアミド（ナイロン）等のエンジニアリングプラスチックからなる層を使用してもよい。

40

【0102】

また、ケース50における全てのシール部のシール方法は、特に限定されないが、生産性の観点から、ヒートシール法であることが好ましい。

【0103】

金属層としては、酸素、水（空気中の水分）及び電解質溶液に対する耐腐食性を有する金属材料から形成されている層であることが好ましい。例えば、アルミニウム、アルミニウム合金、チタン、クロム等からなる金属箔を使用してもよい。

【0104】

次に、アノード10及びカソード20について説明する。アノード10としては、図1に示すように上述の本発明の電気化学キャパシタ用電極10を適用したものである。また、

50

カソード20としては、図14に示すように、上述の本発明の電気化学キャパシタ用電極10と同様の構成を有する電極を適用したものである。ここで、図14に示したカソード20は、アノード10と同様に、集電体26と、該集電体の一方の面上に形成されたアンダーコート層27と、該アンダーコート層上に形成された多孔体層28と、を備える構成を有している。

【0105】

なお、本発明の電気化学キャパシタは、アノード及びカソードのうちの少なくとも一方が本発明の電気化学キャパシタ用電極であればよく、例えば、アンダーコート層を介さずに集電体の一方の面上に多孔体層が形成された構成を有する従来公知の電極をアノード又はカソードとして用いてもよい。ただし、十分な電極特性を保持したまま更なる小型化及び軽量化を図る観点から、本実施形態に示したように、アノード及びカソードの両方が本発明の電気化学キャパシタ用電極であることが好ましい。

10

【0106】

アノード10とカソード20との間に配置されるセパレータ40は、絶縁性の多孔体から形成されていることが好ましく、例えば、絶縁性の多孔体としては、ポリエチレン、ポリプロピレン又はポリオレフィンからなるフィルムの積層体や上記樹脂の混合物の延伸膜、或いは、セルロース、ポリエステル及びポリプロピレンからなる群より選択される少なくとも1種の構成材料からなる繊維不織布等が挙げられる。

【0107】

ただし、電解質溶液との接触界面を十分に確保する観点から、セパレータ40中の空隙体積は、多孔体層体積100 μ Lの時に50 \sim 75 μ Lであることが好ましい。なお、このセパレータ40の空隙体積を求める方法も特に限定されず、公知の方法により求めることができる。

20

【0108】

また、カソード20の集電体28は、例えばアルミニウムからなるカソード用リード22の一端に電気的に接続され、カソード用リード22の他端はケース50の外部に延びている。一方、アノード10の集電体18も、例えば銅又はニッケルからなるアノード用リード導体12の一端に電気的に接続され、アノード用リード導体12の他端は封入袋14の外部に延びている。

【0109】

電解質溶液30はケース50の内部空間に充填され、その一部は、アノード10、カソード20、及び、セパレータ40の内部に含有されていることが好ましい。

30

【0110】

この電解質溶液30は、特に限定されず、公知の電気二重層キャパシタに用いられている電解質溶液（電解質水溶液、有機溶媒を使用する電解質溶液）を使用することができる。ただし、電解質水溶液は電気化学的に分解電圧が低いことにより、キャパシタの耐用電圧が低く制限されるので、有機溶媒を使用する電解質溶液（非水電解質溶液）であることが好ましい。

【0111】

更に、電解質溶液30の種類は特に限定されないが、一般的には溶質の溶解度、解離度、液の粘性を考慮して選択され、高導電率でかつ高電位窓（分解開始電圧が高い）の電解質溶液であることが望ましい。例えば、代表的な例としては、テトラエチルアンモニウムテトラフルオロボレイトのような4級アンモニウム塩を、プロピレンカーボネート、ジエチレンカーボネート、アセトニトリル等の有機溶媒に溶解したものが使用される。なお、この場合、混入水分を厳重に管理する必要がある。

40

【0112】

更に、図7及び図8に示すように、第1のフィルム51の縁部51B及び第2のフィルムの縁部52Bからなる封入袋のシール部に接触するアノード用リード12の部分の部分には、アノード用リード12と各フィルムを構成する複合包装フィルム中の金属層との接触を防止するための絶縁体14が被覆されている。更に、第1のフィルム51の縁部51B

50

及び第2のフィルムの縁部52Bからなる封入袋のシール部に接触するカソード用リード22の部分には、カソード用リード22と各フィルムを構成する複合包装フィルム中の金属層との接触を防止するための絶縁体24が被覆されている。

【0113】

これら絶縁体14及び絶縁体24の構成は特に限定されないが、例えば、それぞれ合成樹脂から形成されていてもよい。なお、アノード用リード12及びカソード用リード22のそれぞれに対する複合包装フィルム中の金属層の接触が十分に防止可能であれば、これら絶縁体14及び絶縁体24は配置しない構成としてもよい。

【0114】

また、携帯用の小型電子機器内の限られた狭い設置スペースにも設置可能とする観点から、電気二重層キャパシタ1は、その厚さ（電気二重層キャパシタ1全体の厚さ）が0.2～2.0mmであることが好ましく、0.2～1.0mmであることがより好ましい。

【0115】

更に、携帯用の小型電子機器内の限られた狭い設置スペースにも設置可能とする観点から、アノード10、セパレータ40及びカソード20からなる積層体（第1の電極、セパレータ及び第2の電極からなる積層体）の厚さ（素体60の厚さ）が、0.15～0.4mmであることが好ましく、0.15～0.3mmであることがより好ましい。薄膜化が容易に可能な本発明の電気化学キャパシタ用電極をアノード及び／又はカソードとして用いることによって、上記電気二重層キャパシタ1の厚さ及び上記素体60の厚さを上記範囲にまで薄くすることが容易に可能となる。

【0116】

電気二重層キャパシタ1は、キャパシタ容量が $1 \times 10^{-3} \sim 10$ Fであることが好ましく、0.01～1 Fであることがより好ましい。これにより、フィルム状でありながら容量の大きい電気二重層キャパシタが得られる。これらは薄い特性を活かし、ICカード、ICタグ等への利用も可能となる。また、玩具等への用途や携帯機器への用途も拡大する。

【0117】

次に、上述したケース50及び電気二重層キャパシタ1の作製方法について説明する。

【0118】

素体60（アノード10、セパレータ40及びカソード20がこの順で順次積層された積層体）の製造方法は特に限定されず、公知の電気化学キャパシタの製造に採用されている公知の薄膜製造技術を用いることができる。

アノード10及びカソード20を、先に述べた本発明の電気化学キャパシタ用電極の作製方法に従って作製した後、アノード10及びカソード20のそれぞれに対して、アノード用リード導体12及びカソード用リード22をそれぞれ電氣的に接続する。セパレータ40をアノード10とカソード20との間に接触した状態（非接着状態）で配置し、素体60を完成する。

【0119】

次に、ケース50の作製方法の一例について説明する。まず、第1のフィルム及び第2のフィルムを先に述べた複合包装フィルムから構成する場合には、ドライラミネーション法、ウェットラミネーション法、ホットメルトラミネーション法、エクストルージョンラミネーション法等の既知の製造方法を用いて作製する。

【0120】

例えば、複合包装フィルムを構成する合成樹脂製の層となるフィルム、アルミニウム等からなる金属箔を用意する。金属箔は、例えば金属材料を圧延加工することにより用意することができる。

【0121】

次に、好ましくは先に述べた複数の層の構成となるように、合成樹脂製の層となるフィルムの上に接着剤を介して金属箔を貼り合わせる等して複合包装フィルム（多層フィルム）を作製する。そして、複合包装フィルムを所定の大きさに切断し、矩形状のフィルムを1

10

20

30

40

50

枚用意する。

【0122】

次に、先に図8を参照して説明したように、1枚のフィルムを折り曲げて、第1のフィルム51のシール部51B（縁部51B）と第2のフィルムのシール部52B（縁部52B）を、例えば、シール機を用いて所定の加熱条件で所望のシール幅だけヒートシールする。このとき、素体60をケース50中に導入するための開口部を確保するために、一部のヒートシールを行わない部分を設けておく。これにより開口部を有した状態のケース50が得られる。

【0123】

そして、開口部を有した状態のケース50の内部に、アノード用リード導体12及びカソード用リード22が電氣的に接続された素体60を挿入する。そして、電解質溶液30を注入する。続いて、アノード用リード12、カソード用リード22の一部をそれぞれケース50内に挿入した状態で、シール機を用いて、ケース50の開口部をシールする。このようにしてケース50及び電気二重層キャパシタ1の作製が完了する。

10

【0124】

以上、本発明の好適な実施形態について詳細に説明したが、本発明は上記実施形態に限定されるものではない。例えば、上記実施形態の説明においては、主として、本発明を電気二重層キャパシタに適用した場合に好適な構成について説明したが、本発明の電気化学キャパシタは電気二重層キャパシタに限定されるものではなく、例えば、シュードキャパシタ、レドックスキャパシタ等の、互いに対向する平板状の第1の電極及び平板状の第2の電極と、第1の電極と第2の電極との間に隣接して配置される平板状のセパレータと、電解質溶液とを有し、これらが密閉した状態でケース内に收容される構成の電気二重層キャパシタに適用可能である。

20

【0125】

【実施例】

以下、実施例及び比較例に基づいて本発明をより具体的に説明するが、本発明は以下の実施例に限定されるものではない。

【0126】

〔実施例1〕

（アンダーコート層形成用塗布液の調製）

アセチレンブラック（電気化学工業社製、商品名：デンカブラック、比表面積 $67\text{ m}^2/\text{g}$ ） 60 g と、フッ素ゴム（デュポン社製、商品名：Viton-GF） 40 g とをメチルイソブチルケトン（以下、「MIBK」という） 200 mL に投入し、プラネタリーミキサーを用いて30分間混練した。得られた混練物にMIBKを更に 950 mL 加え1.5時間攪拌することにより、アンダーコート層形成用塗布液を調製した。

30

【0127】

（多孔体層形成用塗布液の調製）

粒状の活性炭（クラレケミカル社製、商品名：BP-20、アスペクト比：約1.0） 960 g 及びアセチレンブラック（電気化学工業社製、商品名：デンカブラック、比表面積 $67\text{ m}^2/\text{g}$ ） 120 g をプラネタリーミキサーを用いて15分間混合したものと、フッ素ゴム（デュポン社製、商品名：Viton-GF） 120 g とをMIBK 600 mL に投入し、プラネタリーミキサーを用いて30分間混練した。得られた混練物にMIBKを更に 4000 mL 加え1時間攪拌することにより、多孔体層形成用塗布液を調製した。

40

【0128】

（電極の作製）

上記アンダーコート層形成用塗布液を、図4～6を用いて説明したようなエクストルージョンラミネーション法によりアルミニウム箔（厚さ： $20\text{ }\mu\text{m}$ ）の一方の面上に均一に塗布し、 100°C の乾燥炉内でMIBKを除去してアルミニウム箔からなる集電体の一方の面上にアンダーコート層（厚さ： $1\text{ }\mu\text{m}$ ）を形成した。次いで、上記多孔体層形成用塗布液を、エクストルージョンラミネーション法によりアンダーコート層上に均一に塗布し、

50

120℃の乾燥炉内でMIBKを除去してアンダーコート層上に多孔体層（厚さ：120μm）を形成して電極を得た。得られた電極を矩形（大きさ：30mm×56mm）状を呈するように切断し、更に、150℃～175℃の温度で真空乾燥を12時間以上行うことにより、多孔体層の表面に吸着した水分を除去して、電気化学キャパシタ用電極を作製した。なお、上記電気化学キャパシタ用電極は、アノード用及びカソード用として2つ用意した。

【0129】

（電気化学キャパシタの作製）

先ず、作製したアノード及びカソードの電子伝導性の多孔体層の形成されていない側の集電体の面の外縁部にアルミニウム箔からなるリード部（幅2mm、長さ10mm）を配設した。次に、アノード及びカソードを互いに対向させ、その間に再生セルローズ不織布からなるセパレータ（31mm×57mm、厚さ：0.05mm、ニッポン高度紙工業製、商品名：TF4050）を配置し、アノード、セパレータ及びカソードがこの順で接触した状態（非接合の状態）で積層された積層体（素体）を形成した。

10

【0130】

次に、シール部にシーラント材を熱圧着した。次に、上記積層体（素体）を可とう性を有する複合包装フィルムから形成されたケース中へ入れ、シール部同士をヒートシールした。可とう性を有する複合包装フィルムとしては、電解質溶液に接触する合成樹脂製の最内部の層（変性ポリプロピレンからなる層）、アルミニウム箔からなる金属層、ポリアミドからなる層がこの順で順次積層された積層体を使用した。そして、この複合包装フィルムを2枚重ね合せてその縁部をヒートシールして作製した。

20

【0131】

上記ケース内へ電解質溶液（1.2mol/lのホウフッ化トリエチルメチルアンモニウムのプロピレンカーボネート溶液）を注入した後、真空シールすることにより電気化学キャパシタ（電気二重層キャパシタ）の作製を完了した。

【0132】

〔実施例2〕

アルミニウム箔からなる集電体の一方の面上に形成するアンダーコート層の厚さを3μmとした以外は実施例1と同様にして、電気化学キャパシタ用電極を作製した。また、この電気化学キャパシタ用電極をアノード及びカソードとして用いた以外は実施例1と同様にして、電気化学キャパシタを作製した。

30

【0133】

〔実施例3〕

多孔体層における粒状の活性炭の代わりに、繊維状の活性炭（クラレケミカル社製、商品名：FR-25、アスペクト比：約3）を用いた以外は実施例1と同様にして、電気化学キャパシタ用電極を作製した。また、この電気化学キャパシタ用電極をアノード及びカソードとして用いた以外は実施例1と同様にして、電気化学キャパシタを作製した。

【0134】

〔実施例4〕

多孔体層における粒状の活性炭の代わりに、繊維状の活性炭（クラレケミカル社製、商品名：FR-25、アスペクト比：約3）を用い、アルミニウム箔からなる集電体の一方の面上に形成するアンダーコート層の厚さを3μmとした以外は実施例1と同様にして、電気化学キャパシタ用電極を作製した。また、この電気化学キャパシタ用電極をアノード及びカソードとして用いた以外は実施例1と同様にして、電気化学キャパシタを作製した。

40

（アンダーコート層形成用塗布液）

〔実施例5〕

【0135】

アセチレンブラック（電気化学工業社製、商品名：デンカブラック、比表面積67m²/g）40g及び鱗片状人造グラファイト（ティムカルジャパン社製、商品名：KS-6、比表面積15m²/g）30gをプラネタリーミキサーを用いて15分間混合したものと

50

、フッ素ゴム（デュポン社製、商品名：V i t o n - G F）30 g とを M I B K 150 m L に投入し、プラネタリーミキサーを用いて30分間混練した。得られた混練物に M I B K を更に1000 m L 加え1.5時間攪拌することにより、アンダーコート層形成用塗布液を調製した。

【0136】

（多孔体層形成用塗布液の調製）

実施例1と同様にして多孔体層形成用塗布液を調製した。

【0137】

（電極の作製）

上記アンダーコート層形成用塗布液及び多孔体層形成用塗布液を用い、アルミニウム箔からなる集電体の一方の面上に形成するアンダーコート層の厚さを5 μ m とした以外は実施例1と同様にして、電気化学キャパシタ用電極を作製した。

（

【0138】

（電気化学キャパシタの作製）

上記電気化学キャパシタ用電極をアノード及びカソードとして用いた以外は実施例1と同様にして、電気化学キャパシタを作製した。

【0139】

〔実施例6〕

アルミニウム箔からなる集電体の一方の面上に形成するアンダーコート層の厚さを8 μ m とした以外は実施例5と同様にして、電気化学キャパシタ用電極及び電気化学キャパシタを作製した。

【0140】

〔実施例7〕

多孔体層における粒状の活性炭の代わりに、繊維状の活性炭（クラレケミカル社製、商品名：F R - 25）を用い、アルミニウム箔からなる集電体の一方の面上に形成するアンダーコート層の厚さを6 μ m とした以外は実施例5と同様にして、電気化学キャパシタ用電極を作製した。また、この電気化学キャパシタ用電極をアノード及びカソードとして用いた以外は実施例5と同様にして、電気化学キャパシタを作製した。

【0141】

〔比較例1〕

（多孔体層形成用塗布液の調製）

実施例1と同様にして多孔体層形成用塗布液を調製した。

【0142】

（電極の作製）

上記多孔体層形成用塗布液を、エクストルージョンラミネーション法によりアルミニウム箔（厚さ：20 μ m）の一方の面上に均一に塗布し、100℃の乾燥炉内で M I B K を除去してアルミニウム箔からなる集電体の一方の面上にアンダーコート層（厚さ：7 μ m）を形成して電極を得た。しかしながら、得られた電極は、多孔体層と集電体との物理的な密着性が悪く、容易に剥離してしまうため電極を矩形（大きさ：30 m m × 56 m m）状に切断することができず、上記電極をアノード及びカソードとして用いた電気化学キャパシタを作製できなかった。

【0143】

〔比較例2〕

多孔体層における粒状の活性炭の代わりに、繊維状の活性炭（クラレケミカル社製、商品名：F R - 25）を用いた以外は比較例1と同様にして、電極を得た。しかしながら、得られた電極は、多孔体層と集電体との物理的な密着性が悪く、容易に剥離してしまうため電極を矩形（大きさ：30 m m × 56 m m）状に切断することができず、上記電極をアノード及びカソードとして用いた電気化学キャパシタを作製できなかった。

【0144】

10

20

30

40

50

【電気化学キャパシタの特性評価試験】

実施例 1 ～ 7 で作製した電気化学キャパシタの電極特性と内部抵抗とを以下のようにして測定した。なお、得られた測定結果は表 1 に示した。

【0145】

(1) 電極特性

まず、充放電試験装置（北斗電工（株）製、HJ-101SM6）を用いて 2.5 mA の低電流充電を行い、電気化学キャパシタに電荷が蓄積していくに従って電圧が上昇するのをモニタし、電位が 2.5 V に達したのち、定電圧充電（緩和充電）に移行し、電流が充電電流の $1/10$ になった時に充電を終了させた。そして、放電は 2.5 mA の定電流放電を行い終止電圧を 0 V とした。この試験後、5 mA の電流で充電を行い、電位が 2.5 V に達した後、定電圧充電に移行し、電流が充電電流の $1/10$ になった時に充電を終了させた。そして、放電も 5 mA の定電流放電を行い終止電圧を 0 V とした。再び充電を開始させ、これを 10 回繰り返した。

10

【0146】

上記充放電により得られた放電曲線（放電電圧－放電時間）から放電エネルギー（放電電圧×電流（＝5 mA）の時間積分として合計放電エネルギー $[W \cdot s]$ を求め、静電容量 $[F] = 2 \times \text{合計放電エネルギー} [W \cdot s] / (\text{放電開始電圧} [V])^2$ の関係式を用いて静電容量を求め、この静電容量を両極（アノード及びカソード）の質量で除した値を単位質量当たりの静電容量 $[F/g]$ とした。なお、単位質量当たりの静電容量の測定は、測定環境温度 25℃、相対湿度 60% において行った。

20

【0147】

(2) 内部抵抗

内部抵抗の測定は以下の手順で行った。すなわち、東陽テクニカの SOLARTRON を用いて測定を行い、1 kHz における抵抗値を内部抵抗 $[\Omega]$ として求めた。なお、内部抵抗の測定は、測定環境温度 25℃、相対湿度 60% において行った。

【表 1】

	単位質量当たりの 静電容量 $/F \cdot g^{-1}$	内部抵抗 $/\Omega$
実施例 1	30	0.24
実施例 2	29	0.23
実施例 3	32	0.25
実施例 4	31	0.26
実施例 5	30	0.20
実施例 6	29	0.23
実施例 7	32	0.20

30

【0148】

以上の結果から、本発明の電気化学キャパシタ用電極（実施例 1 ～ 7）は、各層が電氣的及び物理的に十分な密着性を持って形成されており、優れた単位質量当たりの静電容量と十分に低い内部抵抗とを有していることが確認された。一方、比較例 1 及び 2 の電気化学キャパシタ用電極は、各層の物理的な密着性が不十分であり、電気化学キャパシタ用電極として使用できなかった。

40

【0149】

【発明の効果】

以上説明したように、本発明によれば、電氣的及び物理的に十分な密着性を有しつつ、優れた電極特性と十分に低い内部抵抗とを有する電気化学キャパシタ用電極を提供することができる。そして、このような電気化学キャパシタ用電極は薄膜化が可能な構成を有して

50

おり、該電気化学キャパシタ用電極を用いた電気化学キャパシタは、該電気化学キャパシタが搭載されるべき機器において要求される十分な性能を保持したまま、更なる小型化及び軽量化が可能となる。また、本発明の電気化学キャパシタ用電極の製造方法及び電気化学キャパシタの製造方法によれば、上記本発明の電気化学キャパシタ用電極及び電気化学キャパシタを確実に製造することが可能となる。

【図面の簡単な説明】

【図 1】本発明の電気化学キャパシタ用電極を示す模式断面図である。

【図 2】アンダーコート層形成用塗布液を調製する工程を説明するための説明図である。

【図 3】多孔体層形成用塗布液を調製する工程を説明するための説明図である。

【図 4】アンダーコート層形成用塗布液を用いた電極シートの形成工程を説明するための説明図である。 10

【図 5】多孔体層形成用塗布液を用いた電極シートの形成工程を説明するための説明図である。

【図 6】電極シートの形成工程を説明するための説明図である。

【図 7】本発明の電気化学キャパシタの好適な一実施形態を示す正面図である。

【図 8】図 7 に示す電気化学キャパシタの内部をアノード 10 の表面の法線方向からみた場合の展開図である。

【図 9】図 7 に示す電気化学キャパシタを図 7 の X1-X1 線に沿って切断した場合の模式断面図である。

【図 10】図 7 に示す電気化学キャパシタを図 7 の X2-X2 線に沿って切断した場合の要部を示す模式断面図である。 20

【図 11】図 7 に示す電気化学キャパシタを図 7 の Y-Y 線に沿って切断した場合の要部を示す模式断面図である。

【図 12】図 7 に示す電気化学キャパシタのケースの構成材料となるフィルムの基本構成の一例を示す模式断面図である。

【図 13】図 7 に示す電気化学キャパシタのケースの構成材料となるフィルムの基本構成の別の一例を示す模式断面図である。

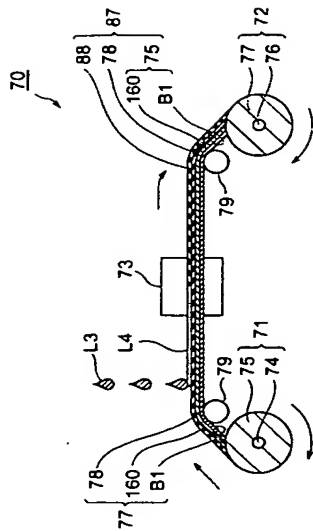
【図 14】図 7 に示す電気化学キャパシタのカソードの基本構成の一例を示す模式断面図である。

【符号の説明】

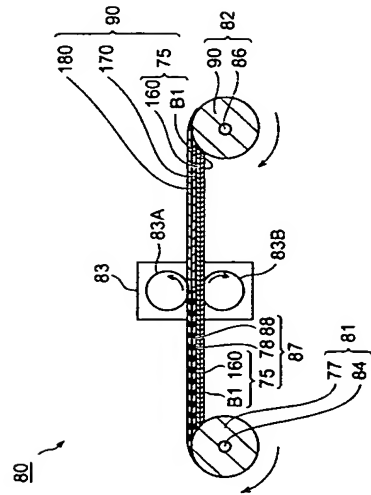
30

1…電気化学キャパシタ、10…電気化学キャパシタ用電極、12…アノード用リード、14…接着剤層、16…集電体、17…アンダーコート層、18…多孔体層、20…カソード、22…カソード用リード、26…集電体、27…アンダーコート層、28…多孔体層、24…接着剤層、30…電解質溶液、40…セパレータ、50…ケース、60…素体。

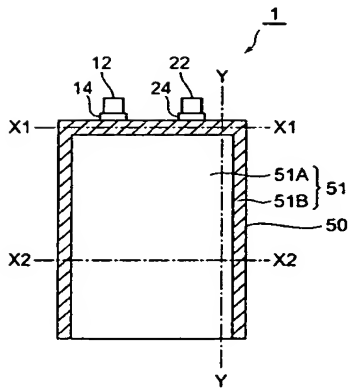
【図 5】



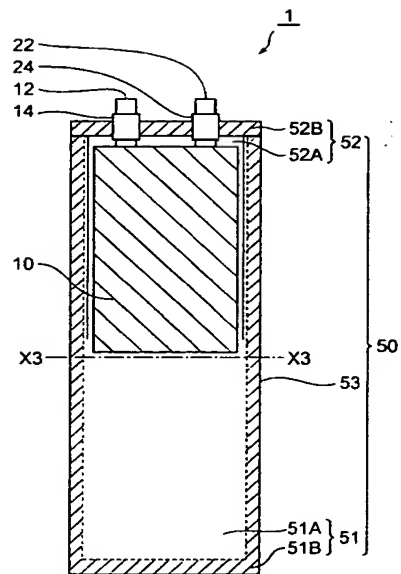
【図 6】



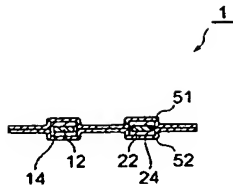
【図 7】



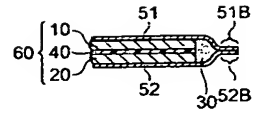
【図 8】



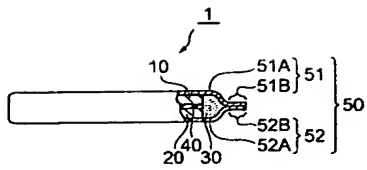
【図 9】



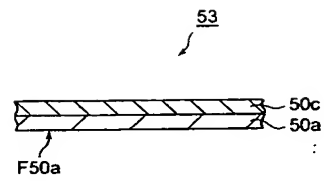
【図 10】



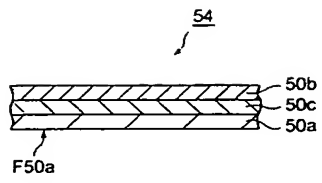
【図 11】



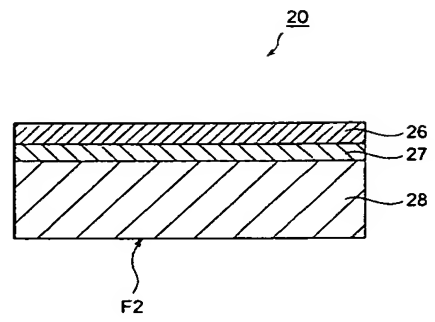
【図 12】



【図 13】



【図 14】



フロントページの続き

(72)発明者 小須田 敦子

東京都中央区日本橋一丁目13番1号 ティーディーケイ株式会社内

JP-A 2004-296863

(54) [TITLE OF THE INVENTION] ELECTROCHEMICAL CAPACITOR
ELECTRODE, METHOD OF PRODUCING THE SAME,
ELECTROCHEMICAL CAPACITOR, AND METHOD OF PRODUCING
THE SAME

(57) [ABSTRACT]

[PROBLEM] To provide an electrochemical capacitor electrode which has a structure enabling the formation of a thin film, is reduced sufficiently in internal resistance, has excellent electrode characteristics and is useful for the development of a small-sized and light-weight electrochemical capacitor.

[SOLVING MEANS] An electrochemical capacitor electrode comprising a plate-like current collector having electronic conductivity, a porous body layer having electronic conductivity and an undercoat layer which is disposed between the current collector and the porous body layer and has electronic conductivity, wherein the undercoat layer is formed by applying an undercoat layer forming coating solution containing conductive particles, a first binder which can be bound with the conductive particles and a first liquid which can dissolve the first binder to the current collector, and the porous body layer is formed by applying a porous body layer forming coating solution containing porous body particles having electronic conductivity, a second binder which can be bound with the porous body particles and a second liquid which can dissolve and/or disperse the second binder to the undercoat layer.

[SELECTED DRAWING] Fig. 1

[SCOPE OF CLAIMS FOR PATENT]

[Claim 1]

An electrochemical capacitor electrode comprising: a plate-like current collector having electronic conductivity; a porous body layer having electronic conductivity; and an undercoat layer which is disposed between said current collector and said porous body layer and has electronic conductivity, wherein said undercoat layer is formed by applying an undercoat layer forming coating solution containing conductive particles, a first binder which can be bound with the conductive particles and a first liquid which can dissolve the first binder to said current collector, and said porous body layer is formed by applying a porous body layer forming coating solution containing porous body particles having electronic conductivity, a second binder which can be bound with said porous body particles and a second liquid which can dissolve and/or disperse the second binder to said undercoat layer.

[Claim 2]

An electrochemical capacitor electrode according to Claim 1, wherein said porous body layer has a thickness of 40 to 140 μm .

[Claim 3]

An electrochemical capacitor electrode according to Claim 1 or 2, wherein said undercoat layer has a thickness of 0.2 to 10 μm .

[Claim 4]

An electrochemical capacitor electrode according to Claim 1 or 2, wherein said conductive particles contain carbon black as a major component, and said undercoat layer has a thickness of 0.2 to 5 μm .

[Claim 5]

An electrochemical capacitor electrode according to Claim 1 or 2, wherein said conductive particles contain carbon black and graphite as major components, and said undercoat layer has a thickness of 0.2 to 10 μm .

[Claim 6]

An electrochemical capacitor electrode according to Claim 5, wherein the content of said graphite in said conductive particles is 67 mass% or less based on the total amount of the conductive particles.

[Claim 7]

An electrochemical capacitor electrode according to Claim 5 or 6, wherein said graphite has a BET specific surface area of 10 m^2/g or more.

[Claim 8]

An electrochemical capacitor electrode according to any one of Claims 4 to 7, wherein said carbon black has a BET specific surface area of 50 m^2/g or more.

[Claim 9]

An electrochemical capacitor electrode according to any one of Claims 1 to 8, wherein said binder in at least one of said porous body layer and said undercoat layer is made of fluoro-rubber.

[Claim 10]

An electrochemical capacitor electrode according to any one of Claims 1 to 9, wherein a method of applying at least one of said undercoat layer coating solution and said porous body layer forming coating solution is carried out according to an extrusion lamination method.

[Claim 11]

A method of producing an electrochemical capacitor electrode comprising a

plate-like current collector having electronic conductivity, a porous body layer having electronic conductivity and an undercoat layer which is disposed between said current collector and said porous body layer and has electronic conductivity, the method comprising: a step of preparing an undercoat layer forming coating solution containing conductive particles, a first binder which can be bound with the conductive particles and a first liquid which can dissolve the first binder; a step of applying said undercoat layer forming coating solution to the surface of said current collector and, then, removing said first liquid; a step of preparing a porous body layer forming coating solution containing porous body particles having electronic conductivity, a second binder which can be bound with said porous body particles and a second liquid which can dissolve and/or disperse the second binder; and a step of applying said porous body layer forming coating solution to said undercoat layer and, then, removing said second liquid.

[Claim 12]

An electrochemical capacitor comprising: a plate-like first electrode and a plate-like second electrode which face each other; a plate-like separator disposed adjacent to and between said first electrode and said second electrode; an electrolytic solution; and a casing receiving said first electrode, said second electrode, said separator and said electrolytic solution in a hermetically sealed state, wherein at least one of said first electrode and said second electrode is the electrochemical capacitor electrode as claimed in any one of Claims 1 to 10.

[Claim 13]

An electrochemical capacitor according to Claim 12, wherein both of said

first electrode and said second electrode are respectively the electrochemical capacitor electrode as claimed in any one of Claims 1 to 10.

[Claim 14]

An electrochemical capacitor according to Claim 12 or 13, wherein said separator is made of an insulating porous body, and at least a part of said electrolytic solution is contained in said first electrode, said second electrode and said separator.

[Claim 15]

An electrochemical capacitor according to any one of Claims 12 to 14, wherein said casing is formed such that it contains a pair of films which have flexibility and face each other.

[Claim 16]

A method of producing an electrochemical capacitor comprising a plate-like first electrode and a plate-like second electrode which face each other, a plate-like separator disposed adjacent to and between said first electrode and said second electrode, an electrolytic solution and a casing receiving said first electrode, said second electrode, said separator and said electrolytic solution in a hermetically sealed state, the method comprising: a step of producing at least one of said first electrode and the second electrode according to the method of producing an electrochemical capacitor electrode as claimed in Claim 11; a step of disposing the plate-like separator adjacent to and between said first electrode and said second electrode; a step of receiving said first electrode, said second electrode and said separator in said casing; a step of injecting said electrolytic solution into said casing; and a step of hermetically sealing said casing.

[Claim 17]

A method of producing an electrochemical capacitor according to Claim 16, wherein both of said first electrode and said second electrode are produced by the method of producing an electrochemical capacitor as claimed in Claim 11.

[DETAILED DESCRIPTION OF THE INVENTION]

[0001]

[TECHNICAL FIELD PERTINENT TO THE INVENTION]

The present invention relates to an electrochemical capacitor electrode and an electrochemical capacitor using the same.

[0002]

[PRIOR ART]

Electrochemical capacitors including electric double layer capacitors can be easily small-sized and made to be light-weight and are therefore expected to be used as power sources for backup of the power sources of, for example, portable devices (small electronic devices) and auxiliary power sources for electric automobiles and hybrid cars and various studies are being made to improve the performance of these capacitors.

[0003]

Particularly, to cope with the recent demands for the developments of small-sized and light-weight portable devices, it is required to develop electrochemical capacitors which are more reduced in size and weight to allow these capacitors to be installed in a smaller space. Namely, there are demands for an improvement in the energy density per unit mass and per unit volume of an electrochemical capacitor.

[0004]

For this, an electrochemical capacitor has been manufactured, the capacitor having a structure in which a light casing (seal bag) produced by laminating two composite packaging films (lamine films) provided with a synthetic resin layer or a metal layer such as a metal foil and heat-sealing (thermally fusing) the edges of these films is used as an outer package sealing the structural elements of the electrochemical capacitor such as a pair of electrodes (anode and cathode) and an electrolyte.

[0005]

In this specification, the edge region of each heat-sealed (thermally fused) surface (hereinafter referred to as "inside surface" of each film") of two films which are the materials of the casing is called "seal part".

[0006]

In order to attain the development of a small-sized and light-weight electrochemical capacitor, it is also desired to decrease the size and weight of electrodes in the electrochemical capacitor and it is required to improve electrode characteristics such as the electrostatic capacitance per unit mass and unit volume of the electrodes.

[0007]

As such an electrode used in electrochemical capacitors, a type in which fibrous activated carbon is made into a felt and a current collector (e.g., aluminum) is deposited on or stuck to one side of the felt-like activated carbon and a type in which granular activated carbon is kneaded together with a binder such as tetrafluoroethylene, then the kneaded product is molded into a sheet form and a current collector is deposited on or stuck to

one side of the sheet are known. Also, for example, a plate-like electrochemical capacitor is proposed which is obtained by sticking a polarizable electrode (electrode layer) prepared by molding a kneaded product comprising a porous body such as activated carbon and a binder into a sheet form to a current collector through an intermediate layer, thereby attaining an improvement in the adhesion and contact resistance between the electrode layer and the current collector (see, for example, Patent Documents 1 to 4).

[0008]

[Patent Document 1]

JP-A 2000-208373

[Patent Document 2]

JP-A 2001-284184

[Patent Document 3]

JP-A 2002-75805

[Patent Document 4]

JP-A 2002-50546

[0009]

[PROBLEMS TO BE SOLVED BY THE INVENTION]

However, in the aforementioned current electrodes produced by uniting activated carbon molded in a felt or sheet form with a current collector by deposition or sticking, an improvement in the adhesion and a reduction in internal resistance between the activated carbon and the current collector are insufficiently attained and the electrode is limited in an improvement in electrode characteristics. It is therefore difficult to attain a more reduction

in the size and weight of the electrode while satisfactory electrode characteristics are maintained.

[0010]

Also, in the electrode in each of the above publications, the electrode layer is molded into a sheet form in advance and this sheet-like electrode layer is stuck to the current collector via an intermediate layer and it is therefore necessary for the electrode layer to have a thickness satisfying the mechanical strength enough to maintain a sheet form, which makes it difficult to attain a reduction in the thickness of the electrode layer.

[0011]

Also, it is necessary that the electrode layer molded into a sheet form is made thick and increased in the amount of the binder to be used to obtain sufficient mechanical strength because the dispersibility of the porous body particles such as activated carbon and binder is insufficient. There is therefore the problem that it is difficult to make the electrode thin and that the internal resistance of the electrode is increased. Also, in the case of using such an electrode as an electrical double layer capacitor, the electric double layer interface cannot be formed such that it has a sufficient size and it is difficult to obtain excellent electrode characteristics.

[0012]

Moreover, the contact resistance between the intermediate layer and the sheet-like electrode layer is insufficiently reduced, bringing about an increase in the internal resistance of the electrode caused by the existence of the intermediate layer.

[0013]

Namely, in electrochemical capacitors using the electrode described in each of the aforementioned publications, it is difficult to develop electrochemical capacitors which are more reduced in size and weight while maintaining a sufficient performance (capacitor characteristics) required for devices on which the electrochemical capacitor is to be mounted and these electrodes have not coped with the recent demands for the developments of small-sized and light-weight portable devices.

[0014]

The present invention has been made in view of the aforementioned prior art problems and it is an object of the present invention to provide an electrochemical capacitor electrode which has a structure enabling the formation of a thin film, is reduced sufficiently in internal resistance, has excellent electrode characteristics and is useful for the development of a small-sized and light-weight electrochemical capacitor and also to provide an electrochemical capacitor using the same.

[0015]

[MEANS FOR SOLVING THE PROBLEMS]

The present inventors have made earnest studies to attain the above object and, as a result, have found that the above object can be attained when a porous body layer containing a specific component and having electronic conductivity is laminated on a current collector through an undercoat layer containing a specific component and both the undercoat layer and the porous body layer are respectively formed by applying each coating solution containing structural components of each of these layers.

[0016]

Accordingly, the present invention provides an electrochemical capacitor electrode comprising a plate-like current collector having electronic conductivity, a porous body layer having electronic conductivity and an undercoat layer which is disposed between the current collector and the porous body layer and has electronic conductivity, wherein the undercoat layer is formed by applying an undercoat layer forming coating solution containing conductive particles, a first binder which can be bound with the conductive particles and a first liquid which can dissolve the first binder to the current collector, and the porous body layer is formed by applying a porous body layer forming coating solution containing porous body particles having electronic conductivity, a second binder which can be bound with the porous body particles and a second liquid which can dissolve and/or disperse the second binder to the undercoat layer.

[0017]

Here, the aforementioned "undercoat layer forming coating solution" is a coating solution that contains at least conductive particles, a first binder which can be bound with the conductive particles and a first liquid which can dissolve the first binder, wherein the conductive particles and the first binder are sufficiently dispersed in the first liquid, and that is prepared so as to have a fluidity level at which it can be uniformly applied to a current collector by various coating methods.

[0018]

To provide such physical qualities, the undercoat layer forming coating solution is preferably prepared such that the value of Y_1/X_1 satisfies the requirements of the following equation when the mass of the conductive

particles is X_1 and the mass of the first liquid is Y_1 .

$$4.0 \leq Y_1/X_1 \leq 19.0$$

[0019]

The aforementioned "porous body layer coating solution" is a coating solution that contains at least porous particles having electronic conductivity, a second binder which can be bound with the porous particles and a second liquid which can dissolve and/or disperse the second binder, wherein the conductive particles and the second binder are sufficiently dispersed in the second liquid, and that is prepared so as to have a fluidity level at which it can be uniformly applied to an undercoat layer by various coating methods. It is to be noted that the second liquid may be a liquid which can dissolve a part of the second binder and disperse a part of the second binder.

[0020]

To provide such physical qualities, the porous body layer forming coating solution is preferably prepared such that the value of Y_2/X_2 satisfies the requirements of the following equation when the mass of the porous body particles is X_2 and the mass of the above second liquid is Y_2 .

$$2.3 \leq Y_2/X_2 \leq 4.0$$

[0021]

The aforementioned "undercoat layer" is a layer having electronic conductivity and formed by applying the undercoat layer coating solution to the current collector. The undercoat layer is also a layer which serves to improve the physical and electric adhesion of the porous body layer to the current collector. Then, this undercoat layer contains at least conductive

particles which primarily impart electric adhesiveness and a first binder which primarily imparts physical adhesiveness to provide the above adhesion.

[0022]

The aforementioned “porous body layer” is a layer which has electronic conductivity, is formed by applying the porous body forming coating solution to the undercoat layer and contains at least porous body particles which have electronic conductivity and contributes to the storage of electricity and discharge of the electrochemical capacitor and a second binder.

[0023]

In the electrochemical capacitor electrode having such a structure, the undercoat layer and the porous body layer are both formed by application and, therefore, each layer has physically and electrically high adhesion and the electrode can be made thin (for example, 100 μm or less) easily.

[0024]

Also, the undercoat layer is formed by applying a coating solution prepared as an undercoat layer forming coating solution as mentioned above to the current collector. Therefore, the conductive particles and the first binder exist evenly in a highly dispersed state in the undercoat layer and it is therefore possible to obtain physically and electrically high adhesiveness. Then, since high adhesiveness is obtained, the internal resistance of the electrode can be sufficiently reduced.

[0025]

Moreover, the porous body layer is formed by applying a coating solution prepared as a porous body layer forming coating solution as mentioned

above to the undercoat layer. Therefore, a part of each layer is mutually mixed at the interface between the porous body layer and the undercoat layer and therefore higher adhesiveness can be obtained. Also, since the porous body particles having electronic conductivity and the second binder exist evenly in a highly dispersed state in the porous body layer and, also, the content of the second binder can be sufficiently reduced, excellent electrode characteristics can be obtained. In the case of, particularly, an electric double layer capacitor, the double layer interface can be sufficiently secured. The electrochemical capacitor using the electrochemical capacitor electrode having such excellent electrode characteristics makes it possible to more reduce the size and weight of devices on which this capacitor is to be mounted while maintaining the satisfactory performance required for these devices.

[0026]

The present invention also provides a method of producing an electrochemical capacitor electrode comprising a plate-like current collector having electronic conductivity, a porous body layer having electronic conductivity and an undercoat layer which is disposed between the current collector and the porous body layer and having electronic conductivity, the method comprising a step of preparing an undercoat layer forming coating solution containing conductive particles, a first binder which can be bound with the conductive particles and a first liquid which can dissolve the first binder, a step of applying the undercoat layer forming coating solution to the surface of the current collector and, then, removing the first liquid, a step of preparing a porous body layer forming coating solution containing

porous body particles having electronic conductivity, a second binder which can be bound with the porous body particles and a second liquid which can dissolve and/or disperse the second binder, and a step of applying the porous body layer forming coating solution to the undercoat layer and, then, removing the second liquid.

[0027]

Here, the aforementioned method of removing the first liquid and the aforementioned method of removing the second liquid may be carried out according to, for example, a method of removing by natural drying and a method of removing by positively drying using a heater or the like. In this case, the first and second liquids may be removed to a practically allowable extent and it is unnecessary to remove these liquids completely.

[0028]

According to such a production method, the electrochemical capacitor electrode as mentioned above can be produced easily with certainty.

[0029]

The present invention also provides an electrochemical capacitor comprising a plate-like first electrode and a plate-like second electrode which face each other, a plate-like separator disposed adjacent to and between the first electrode and the second electrode, an electrolytic solution and a casing receiving the first electrode, the second electrode, the separator and the electrolytic solution in a hermetically sealed state, wherein at least one of the first electrode and the second electrode is the electrochemical capacitor electrode as claimed in any one of Claims 1 to 10.

[0030]

Here, in the electrochemical capacitor of the present invention, the plate-like separator interposed between the plate-like first electrode and the plate-like second electrode is disposed in the state that one surface thereof is in contact with the second electrode side (hereinafter called "inside surface") of the first electrode and that another surface is in contact with the first electrode side (hereinafter called "inside surface") of the second electrode. Namely, in the electrochemical capacitor of the present invention, the separator is disposed in the state that it is in contact with the first and second electrodes but does not put in the state that it is bound with these electrodes by, for example, thermal pressing.

[0031]

If the separator is bound with the first and second electrodes by thermal pressing or the like, (1) pores and voids which contribute to the formation of an electric double layer in both the electrodes are crushed and (2) pores in the separator which pores contribute to the formation of an electric double layer are also crushed partially, resulting in increased internal resistance. Particularly, in the case of a small electrochemical capacitor having a small capacity which capacitor is to be mounted on a small electronic devices, a slight difference in internal resistance (impedance) affects discharge characteristics significantly. When the internal resistance is increased, ohmic loss (IR loss) is increased and discharge characteristics are deteriorated. Particularly in the case of discharging large current, the ohmic loss is increased and there is therefore the case where it is impossible to discharge. Therefore, the electric double layer capacitor of the present invention adopts the structure in which the separator is in contact with the

first and second electrodes as mentioned above.

[0032]

Since the electrochemical capacitor having such a structure uses at least one electrochemical capacitor electrode according to the present invention as mentioned above, it is possible to more reduce the size and weight of devices on which this electrochemical capacitor is to be mounted while maintaining the satisfactory performance required for these devices and it is possible to install the capacitor in a limited narrow space for installation, for example, the inside space of portable type small electronic devices.

[0033]

The present invention also provides a method of producing an electrochemical capacitor electrode comprising a plate-like first electrode and a plate-like second electrode which face each other, a plate-like separator disposed adjacent to and between the first electrode and the second electrode, an electrolytic solution and a casing receiving the first electrode, the second electrode, the separator and the electrolytic solution in a hermetically sealed state, the method comprising a step of producing at least one of the first electrode and the second electrode according to the aforementioned method of producing an electrochemical capacitor electrode according to the present invention, a step of disposing the plate-like separator adjacent to and between the first electrode and the second electrode, a step of receiving the first electrode, the second electrode and the separator in the casing, a step of injecting the electrolytic solution into the casing, and a step of hermetically sealing the casing.

[0034]

The production method like this ensures that the electrochemical capacitor of the present invention mentioned above can be produced easily with certainty.

[0035]

[EMBODIMENTS OF THE INVENTION]

Preferred embodiments of an electrochemical capacitor electrode, a method of producing the electrochemical capacitor electrode, an electrochemical capacitor using the electrochemical capacitor electrode and a method of producing the electrochemical capacitor according to the present invention will be explained with reference to the drawings. In the following explanation, the same or corresponding parts are designated by the same symbols and duplicated descriptions are omitted.

[0036]

(Electrochemical capacitor electrode)

Fig. 1 is a schematic sectional view of the electrochemical capacitor of the present invention. As shown in Fig. 1, an electrochemical capacitor electrode 10 according to the present invention comprises a current collector 16 having electronic conductivity, an undercoat layer 17 which is formed on the current collector 16 and has electronic conductivity and a porous body layer 18 which is formed on the undercoat layer 17 and has electronic conductivity.

[0037]

Any material may be used as the current collector 16 without any particular limitation insofar as it is a good conductive body capable of carrying charges to the porous body layer 18 through the undercoat layer 17 sufficiently and

any current collector used in known electrochemical capacitor electrodes may be used. For example, examples of the current collector 16 include metal foils such as an aluminum foil. As the metal foil, those obtained by etching processing or rolling processing may be used without any particular limitation.

[0038]

The thickness of the current collector 16 is preferably 20 to 50 μm and more preferably 20 to 30 μm from the viewpoint of reducing the size and weight of the electrode 10.

[0039]

The undercoat layer 17 is a layer interposed between the current collector 16 and the porous multilayer 18 and also a layer which imparts physical and electrical adhesion of each layer (current collector 16, undercoat layer 17 and porous body layer 18) in the electrode 10 and contains conductive particles and a first binder which can be bound with the conductive particles as its structural elements. Then, the undercoat layer 17 is formed in the following manner. Specifically, first an undercoat layer forming coating solution containing the conductive particles, the first binder and the first liquid which can dissolve the first binder is prepared and then applied to the current collector 16, followed by removing the first liquid and the undercoat layer 17 is thus formed.

[0040]

Here, as shown in, for example, Fig. 2, the undercoat layer forming coating solution L1 is prepared by pouring the conductive particles P1, the first binder P2 and the first liquid S1 into a container C1 with a stirrer SB1 and

by stirring the mixture. Although no particular limitation is imposed on stirring time and temperature during stirring, it is preferable that the stirring time be about 1 to 5 hours and the temperature during stirring is about 20 to 50°C with the viewpoint of dispersing each component uniformly.

[0041]

Any material may be used as the conductive particles P1 without any particular limitation insofar as it allows charges to be carried sufficiently between the current body 16 and the porous body layer 18. Examples of the conductive particles include particles of, for example, carbon materials having electronic conductivity. Specific and preferable examples of the carbon materials include carbon materials containing carbon black and carbon materials containing carbon black and graphite from the viewpoint of obtaining excellent electronic conductivity.

[0042]

Moreover, as the above carbon material, those having the following characteristics which are found by X-ray analysis are preferable: lattice spacing (d_{002}): 0.335 to 0.338 nm and stack thickness of crystallites (L_{c002}): 50 to 80 nm.

[0043]

Examples of the aforementioned carbon black include acetylene black, keffen black and furnace black. In the present invention, acetylene black is preferably used. Also, the average particle diameter of the aforementioned carbon black is preferably 25 to 50 nm. The BET specific surface area which is found using BET adsorption isotherm from nitrogen adsorption

isotherm is preferably 50 m²/g or more and more preferably 50 to 140 m²/g. The use of such carbon black makes it possible to impart excellent electronic conductivity to the undercoat layer and tends to reduce internal resistance sufficiently.

[0044]

Examples of the aforementioned graphite include natural graphite, artificial graphite and expansion graphite. In the present invention, artificial graphite is preferably used. The average particle diameter of the above graphite is preferably 4 to 6 μm and the BET specific surface area of the graphite is preferably 10 m²/g or more and more preferably 15 to 30 m²/g. The use of such graphite makes it possible to impart excellent electronic conductivity to the undercoat layer and tends to reduce internal resistance sufficiently. The use of such graphite also tends to suppress internal resistance even in the case where the undercoat layer is thick.

[0045]

Any binder material may be used as the first binder P2 without any particular limitation insofar as it is a binder which can be bound with the above conductive particles P1. Examples of the first binder P2 include polytetrafluoroethylene (PTFE), polyvinylidene fluoride (PVDF), polyethylene (PE), polypropylene (PP) and fluoro-rubber. Fluoro-rubber is preferably used in the present invention. The use of such a binder tends to be able to bind the conductive particles P1 even if the amount of the binder to be compounded is small and also tends to improve the electrical and physical adhesion of each layer in the electrode 10.

[0046]

Examples of the above fluoro-rubber include vinylidene fluoride-hexafluoropropylene type fluoro-rubber (VDF-HFP type fluoro-rubber, vinylidene fluoride-hexafluoropropylene-tetrafluoroethylene type fluoro-rubber (VDF-HFP-TFE type fluoro-rubber), vinylidene fluoride-pentafluoropropylene type fluoro-rubber (VDF-PFP type fluoro-rubber), vinylidene fluoride-pentafluoropropylene-tetrafluoroethylene type fluoro-rubber (VDF-PFP-TFE type fluoro-rubber), vinylidene fluoride-perfluoromethylvinyl ether tetrafluoroethylene type fluoro-rubber (VDF-PFMVE-TFE type fluoro-rubber), vinylidene fluoride-chlorotrifluoroethylene type fluoro-rubber (VDF-PFMVE-TFE type fluoro-rubber) and vinylidene fluoride-chlorotrifluoroethylene type fluoro-rubber (VDF-CTFE type fluoro-rubber). Fluoro-rubbers produced by copolymerizing at least two types selected from VDF, HFP and TFE are preferable and VDF-HFP-TFE type fluoro-rubber produced by copolymerizing three types among the above group are particularly preferable.

[0047]

Any material may be used as the first liquid S1 without any particular limitation insofar as it is a liquid which can dissolve the above first binder P2. Examples of the first liquid S1 include ketone type solvents such as methyl ethyl ketone (MEK) and methyl isobutyl ketone (MIBK).

[0048]

As to the amounts of the conductive particles P1 and first binder P2 to be compounded in the undercoat layer forming coating solution L1, the amount of the conductive particles P1 is preferably 20 to 90 mass% and more

preferably 50 to 70 mass% and the amount of the binder P2 is preferably 10 to 80 mass% and more preferably 30 to 50 mass% based on the total solid content (specifically, the total amount of the undercoat layer) excluding the first liquid S1. When the amount of the conductive particles P1 to be compounded is less than the above lower limit, there is a tendency that the electronic conductivity of the undercoat layer to be formed is reduced and the internal resistance is therefore increased. When the amount of the conductive particles P1 to be compounded exceeds the above upper limit, the physical adhesion tends to be reduced because the amount of the first binder P2 to be compounded is relatively reduced.

[0049]

Also, when the mass of the conductive particles P1 is X_1 and the mass of the first liquid S1 is Y_1 , the first liquid S1 in the undercoat layer forming coating solution L1 is preferably compounded in such an amount that Y_1/X_1 satisfies the following equation.

$$4.0 \leq Y_1/X_1 \leq 19.0$$

When Y_1/X_1 is less than the above lower limit, there is a tendency that the dispersibility of the conductive particles P1 and first binder P2 in the undercoat layer forming solution L1 is reduced, bringing about an increase in internal resistance and a reduction in electrical and physical adhesion. When Y_1/X_1 exceeds the above upper limit, on the other hand, there is a tendency that the fluidity becomes too high and therefore uniform application is difficult. Specifically, because the solid concentration is too low, it is difficult to form the undercoat layer uniformly by one coating operation and there is a tendency that the number of applications is

increased, resulting in reduced production efficiency.

[0050]

The undercoat layer 17 is formed by applying the undercoat layer forming coating solution L1 like this to one surface of the current collector 16, followed by removing the first solution. The thickness of the undercoat layer is preferably 0.2 to 10 μm and more preferably 0.5 to 6 μm . When the thickness is less than the above lower limit, there is a tendency that coating unevenness of the undercoat layer is easily caused, bringing about a reduction in electrical and physical adhesion of each layer in the electrode 10 and an increase in internal resistance. When the thickness exceeds the above upper limit, there is a tendency that the internal resistance of the electrode 10 is increased.

[0051]

A preferable range of the thickness of the undercoat layer 17 tend to vary according to the major components of the conductive particles P1 which are one of the structural materials of the undercoat layer 17 as will be explained below. Here, the aforementioned "major component" means a component contained in an amount of 50 mass% or more based on the total amount of the conductive particles P1 in the conductive particles P1.

[0052]

As to the undercoat layer 17, the major component of the conductive particles P1 is preferably carbon black and in this case, the thickness of the undercoat layer 17 is 0.2 to 5 μm and more preferably 0.5 to 3 μm .

[0053]

As to the undercoat layer 17, the major component of the conductive

particles P1 is preferably carbon black and graphite, and in this case, the thickness of the undercoat layer 17 is 0.2 to 10 μm and more preferably 3 to 6 μm . Here, that the major component is carbon black and graphite means that a component consisting of carbon black and graphite is contained in an amount of 50 mass% or more based on the total amount of the conductive particles P1 in the conductive particles P1.

[0054]

When the thickness is less than the aforementioned lower limit in each structural material like this, coating unevenness of the undercoat layer is easily caused and there is therefore a tendency that the electrical and physical adhesion of each layer is reduced and the internal resistance is increased easily in the electrode 10. When the thickness exceeds the above each upper limit, the internal resistance of the electrode 10 tends to increase.

[0055]

Also, when carbon black and graphite are contained as the major components of the aforementioned conductive particles P1, each content of the aforementioned carbon black and graphite is as follows: the content of carbon black is preferably 33 mass% or more and more preferably 50 to 75 mass% and the content of graphite is preferably 67 mass% and preferably 25 to 50 mass% based on the total amount of the conductive particles P1. If carbon black and graphite are contained in such amounts, there is a tendency that the internal resistance of the electrode 10 is reduced sufficiently and the adhesion of each layer of the electrode 10 is improved as long as the undercoat layer has a thickness falling in the above range.

Particularly, if carbon black is contained in an amount falling in the above range, excellent electronic conductivity can be imparted even if the thickness of the undercoat layer is increased in the above defined range.

[0056]

The porous body layer 18 is a layer which contributes to the storage of electricity and discharge and is formed on the undercoat layer 17, and contains at least porous particles having electronic conductivity and a second binder which can be bound with the porous body particles as its structural materials. Then, the porous body layer 18 is formed in the following manner. Specifically, first a porous body forming coating solution containing at least the porous body particles, the second binder and the second liquid which can dissolve the second binder is prepared and then this solution is applied to the undercoat layer 17, followed by removing the second liquid, whereby the coating solution is prepared. It is to be noted that the porous body layer 18 preferably further contains an electroconductive adjuvant to obtain higher electronic conductivity.

[0057]

Here, as shown in, for example, Fig. 3, the porous body layer forming coating solution L3 is prepared by pouring the conductive particles P3, the second binder P4, the second liquid S2 and, as required, the electroconductive adjuvant P5 in a container C2 with a stirrer SB2 contained therein and by stirring the mixture. Although no particular limitation is imposed on stirring time and temperature during stirring, it is preferable that the stirring time be about 1 to 5 hours and the temperature during stirring be about 20 to 50°C with the viewpoint of dispersing

uniformly.

[0058]

Any material may be used as the porous body particles P3 without any particular limitation insofar as it is porous body particles having electronic conductivity which contributes to the storing and discharging of charges. Examples of the porous body particles P3 include granular or fibrous activated carbon which has been subjected to activation treatment.

[0059]

Also, the porous body particles P3 has an average particle diameter of preferably 3 to 20 μm , and a BET specific surface area of preferably 1500 m^2/g or more and more preferably 2000 to 2500 m^2/g . If the porous body particles P3 like this are used, the electrode 10 tends to have high electrostatic capacity.

[0060]

Any binder material may be used as the second binder P4 without any particular limitation insofar as it can be bound with the above porous body particles P3. Examples of the second binder P4 include the same binders as those exemplified as the first binder P2. Among these binder materials, fluoro-rubber is preferable. If such a binder is used, there is a tendency that it is possible to bind the porous body particles P3 sufficiently even if the amount of the binder is small, the size of the double layer interface is improved and the electrode characteristics are improved.

[0061]

Examples of the aforementioned fluoro-rubber include the same fluoro-rubbers that are shown as the examples of the first binder P2.

Among these rubbers, fluoro-rubbers prepared by copolymerizing at least two types selected from the group consisting of VDF, HFP and TFE are preferable, and a VDF-HFP-TFE fluoro-rubber produced by copolymerizing three types among the above group is particularly preferable. Also, it is preferable to use the same binders as the first binder P2 used in the undercoat layer and the second binder P4 used in the porous body layer because higher physical adhesion tends to be obtained.

[0062]

Any material may be used as the electroconductive adjuvant P5 to be added according to the need without any particular limitation insofar as it is particles having electronic conductivity. Preferable examples of the electroconductive adjuvant include carbon materials containing carbon black and carbon materials containing carbon black and graphite as explained in the case of the above electroconductive particles P1. As to the average particle diameter and the BET specific surface area, electroconductive materials having an average particle diameter and BET specific surface area falling respectively in the above range explained in the case of the above conductive particles P1 are preferably used. Among these materials, acetylene black having an average particle diameter and a BET specific surface area respectively falling in the above range is preferably used as the electroconductive adjuvant P5 because there is a tendency that it imparts electronic conductivity with more certainty.

[0063]

Any material may be used as the second liquid S2 without any particular limitation insofar as it can dissolve and/or disperse the aforementioned

second binder P4. The same liquids as those exemplified as the above first liquid S1 are given as examples of the second liquid S2.

[0064]

As to the amounts of the porous body particles P3, the second binder P4 and the electroconductive adjuvant P5 in the porous body layer forming coating solution L3, the amount of the porous body particles P3 is preferably 70 to 95 mass% and more preferably 80 to 87 mass%, the amount of the second binder P4 is preferably 3 to 15 mass% and more preferably 5 to 10 mass% and the amount of the conductive adjuvant P5 is preferably 2 to 15 mass% and more preferably 5 to 10 mass% based on the total solid content (specifically, the total amount of the porous body layer) excluding the second liquid S2. When the amount of the porous body particles P3 to be compounded is less than the above lower limit, there is a tendency that only insufficient capacitance is obtained and the electrode characteristics are deteriorated. When the amount of the porous body particles P3 to be compounded exceeds the above upper limit, there is a tendency that the porous body particles P3 are insufficiently bound and the mechanical strength of the porous body layer 18 and the whole of the electrode 10 is reduced because the amount of the second binder P4 to be compounded is relatively reduced.

[0065]

Also, when the mass of the porous body particles P2 is X_2 and the mass of the second liquid S2 is Y_2 , the second liquid S2 in the porous body forming coating solution L3 is preferably compounded in such an amount that Y_2/X_2 satisfies the following equation.

$$2.3 \leq Y_2/X_2 \leq 4.0$$

When Y_2/X_2 is less than the above lower limit, there is a tendency that the dispersibility of the porous body particles P3 and second binder P4 in the porous body layer forming solution L3 is reduced, bringing about an increase in internal resistance and a reduction in mechanical strength. When Y_2/X_2 exceeds the above upper limit, on the other hand, there is a tendency that the fluidity becomes too high and therefore uniform application is difficult. Specifically, because the solid concentration is too low, it is difficult to form the porous body layer uniformly by one coating operation and there is a tendency that the number of applications is increased, resulting in reduced production efficiency.

[0066]

The porous body layer 18 is formed by applying the porous body layer forming coating solution L3 like this to the surface of the undercoat layer 17, followed by removing the second solution. The thickness of the porous body layer is preferably 40 to 140 μm and more preferably 40 to 100 μm . The structure of the electrochemical capacitor electrode 10 of the present invention permits the porous body layer 18 to be reduced in thickness to the above range. Making the porous body layer 18 have such a thickness brings about a tendency that an electrochemical capacitor obtained using the electrochemical capacitor electrode 10 can be reduced in size and weight. Because the electrochemical capacitor electrode 10 has excellent electrode characteristics originated from its structure as mentioned above, there is a tendency that it can sufficiently retain the characteristics required in devices on which it is to be mounted even if it is made small-sized and

light-weight.

[0067]

Also, the void volume of the porous body layer 18 is preferably 60 to 80 μL . If the porous body layer 18 has such a void volume, the interface which is in contact with the electrolytic solution can be secured sufficiently in the electrochemical capacitor using the electrochemical capacitor electrode 10 of the present invention. The "void volume" is the value indicating the total pore volume of the porous body layer 18. When voids or fine cracks formed between particles which are the structural materials of the porous body layer 18 are present, this value is calculated by adding the volume of the voids or cracks. The volume of this voids may be found by a known method such as an ethanol impregnation method.

[0068]

The entire thickness of the electrochemical capacitor electrode 10 produced by laminating the current collector 16, the undercoat layer 17 and the porous body layer 18 as explained above is preferably 50 to 200 μm and more preferably 60 to 120 μm . Such a thickness ensures that an electrochemical capacitor which can be installed in a limited narrow space in small portable devices can be obtained easily.

[0069]

As a method of applying the undercoat layer forming coating solution L1 and the porous body layer forming coating solution L3 in the method of forming the aforementioned undercoat layer 17 and porous body layer 18 in the electrochemical capacitor electrode 10, conventionally known coating methods may be used without any particular limitation. For example, an

extrusion-lamination method, doctor blade method, gravure coating method, reverse coating method, applicator coating method and screen printing method may be adopted. Among these methods, a coating method according to the aforementioned extrusion lamination method is preferably adopted in the present invention, because there is a tendency that the coating solution can be evenly applied in a lower thickness in the condition that structural components are highly dispersed. Hereinafter, a method of producing the electrochemical capacitor electrode 10 by using a coating method according to the extrusion lamination method will be explained.

[0070]

The electrochemical capacitor electrode 10 of the present invention is formed into a sheet form by using devices 70 and 80 as shown in Figs. 4, 5 and 6.

[0071]

The device 70 shown in Fig. 4 is primarily constituted of a first roll 71, a second roll 72, a dryer 73 disposed between the rolls 71 and 72 and two support rolls 79. The first roll 71 is constituted of a cylindrical core 74 and a tape-like first laminate sheet 75. One end of this first laminate sheet 75 is connected to the core 74 and the first laminate sheet 75 is coiled around the core 74. Moreover, the first laminate sheet 75 has a structure in which a metal foil sheet 160 (which is to be the current collector 16 in the electrode 10) is laminated on a base sheet B1.

[0072]

Also, the second roll 72 has a cylindrical core 76 to which the other end of the first laminate sheet 75 is connected. Moreover, a core driving motor (not shown) that rotates the core 76 is connected with the core 76 of the

second roll 72 so that the second laminate sheet 77 after the undercoat layer forming coating solution L1 is applied and dried in the dryer 73 is rolled at a given speed.

[0073]

First, when the core driving motor is rotated, the core 76 of the second roll 72 is rotated and the first laminate sheet 75 coiled around the core 74 of the first roll 71 is drawn out of the first roll 71. Next, the undercoat layer forming coating solution L1 is applied to the surface of the metal foil sheet 160 of the drawn first laminate sheet 75. A coating film L2 comprising the undercoat layer forming coating solution L1 is thereby formed on the metal foil sheet 160. Then, the first laminate sheet 75 formed with the coating film L2 is introduced into the dryer 73 through the support roll 79 by the rotation of the core driving motor. In the dryer 73, the coating film L2 on the first laminate sheet 75 is dried and the first liquid S1 in the coating film L2 is removed to form a layer 78 (hereinafter referred to as "first precursor layer 78") which is to be a precursor of the undercoat layer 17 in the electrode to be produced. In this case, any method is used to dry the coating film L2 in the dryer 73 without any particular limitation insofar as the first liquid S1 in the coating film L2 is thoroughly removed. However, this drying operation is preferably carried out at 70 to 130°C for 0.1 to 3 minutes.

[0074]

Then, the second laminate sheet 77 in which the first precursor layer 78 is formed on the first laminate sheet 75 is led to and coiled around the core 76 through the support roll 79 by the rotation of a core driving motor.

[0075]

Then, the second laminate sheet 77 coiled around the second roll 72 is arranged on the first roll 71 side as shown in Fig. 5 to apply the porous body layer forming coating solution L3 to the precursor layer 78 in the same procedures as in the formation of the first precursor layer 78. A coating film L4 made of the porous body layer forming coating solution L3 is thereby formed on the first precursor layer 78. Then, in the dryer 73, the coating film L4 on the second laminate sheet 77 is dried and the second liquid S2 in the coating film L4 is removed to form a layer 88 (hereinafter referred to as "second precursor layer 88") which is to be a precursor of the porous body layer 18 in the electrode to be produced. In this case, any method is used to dry the coating film L4 in the dryer 73 without any particular limitation insofar as the second liquid S2 in the coating film L4 is thoroughly removed. However, this drying operation is preferably carried out at 90 to 130°C for 0.5 to 5 minutes.

[0076]

Then, the third laminate sheet 87 in which the second precursor layer 88 is formed on the second laminate sheet 77 is led to and coiled around the core 76 through the support roll 79.

[0077]

The third laminate sheet 87 in which the first precursor 78 is thus formed on the first laminate sheet 75 and further the second precursor 88 is formed on the first precursor 78 is manufactured in the above procedures. It is to be noted that the method of forming the second precursor 88 on the first precursor layer 78 is not limited to the above method and as other methods,

methods explained below are given as examples.

[0078]

Specifically, in one of these other methods, as shown in Fig. 4, after the second laminate sheet 77 is once coiled around the second roll 72, a core driving motor (not shown) that rotates the core 74 is connected to the core 74 of the first roll 71 to rotate the core 74 in a direction opposite to the direction shown in Fig. 4. The second laminate sheet 77 coiled around the second roll 72 is thereby drawn out of the second roll 72. Then, the porous body layer forming coating solution L3 is applied to the first precursor 78 of the second laminate sheet 77 just before the drawn second laminate sheet 77 is introduced into the dryer 73, to form a coating film L4, which is then dried to obtain the third laminate sheet 87 formed with the second precursor layer 88.

[0079]

Also, the other methods include the following method. Specifically, in this method, two dryers 73 are arranged at a predetermined interval, the undercoat layer forming coating solution L1 is applied to the surface of the first laminate sheet 75 and dried in the first drier 73 to form the first precursor layer 78. In succession, the porous body layer forming coating solution L3 is applied to the surface of the first precursor layer 78 and dried in the second dryer 73 to form the second precursor layer 88, thereby obtaining the third laminate sheet 87, which is then coiled around the core 76.

[0080]

Next, using the above third laminate sheet 87 obtained using a proper

method among various methods as mentioned above and a device 80 shown in Fig. 6, an electrode 90 is manufactured.

[0081]

The device 80 shown in Fig. 6 is constituted primarily of a first roll 81, a second roll 82 and a roll press machine 83 disposed between the first roll 81 and the second roll 82. The first roll 81 is constituted of a cylindrical core 84 and the foregoing tape-like third laminate sheet 87. One end of the third laminate sheet 87 is connected with the core 84 and further, the third laminate sheet 87 is coiled around the core 84. The third laminate sheet 87 has a structure in which the first precursor layer 78 is laminated on the first laminate sheet 75 provided with the metal foil sheet 160 laminated on the base sheet B1 and further, a second precursor layer 88 is laminated on the first precursor layer 78.

[0082]

Also, the second roll 82 has a cylindrical core 86 with which the other end of the third laminate sheet 87 is connected. Further, a core driving motor (not shown) that rotates the core 86 is connected to the core 86 of the second roll 82 so that the electrode sheet 90 after pressed in the roll press machine 83 is coiled at a predetermined speed.

[0083]

First, when the core driving motor is rotated, the core 86 of the second roll 82 is rotated and the third laminate sheet 87 coiled around the core 84 of the first roll 81 is drawn out of the first roll 81. Next, the third laminate sheet 90 is introduced into the roll press machine 83 by the rotation of a core driving motor. Two cylindrical rollers 83A and 83B are disposed in the roll

press machine 83. These rollers 83A and 83B are arranged such that the third laminate sheet 87 is interposed between the both, the side of the roller 83A is put in such a state as to be in contact with the outside surface of the second precursor layer 88, the side of the roller 83B is put in such a state as to be in contact with the outside surface (backside) of the base sheet B1 of the third laminate sheet 87, when the third laminate sheet 87 is interposed between the both, and the third laminate sheet 87 is pressed at a given temperature under a given pressure.

[0084]

Also, these cylindrical rollers 83A and 83B are respectively provided with a rolling mechanism that rotates in a direction following the moving direction of the third laminate sheet 87. Moreover, these cylindrical rollers 83A and 83B are so arranged that the distance between each bottom surface is larger than the width of the third laminate sheet 87.

[0085]

In the roll press machine 83, the first and second precursor layers 78 and 88 on the third laminate sheet 87 are treated under heating and pressure into an undercoat layer 170 (the undercoat layer 17 in the electrode 10) and a porous body layer 180 (the porous body layer 18 in the electrode 10). Then, the electrode sheet 90 with the porous body layer 180 formed on the third sheet 87 is coiled around the core 86.

[0086]

The press treatment using the device 80 may be carried out after the first precursor layer 78 and the second precursor 88 are laminated as mentioned above. However, the press treatment may be carried out, first, after the

first precursor layer 78 is laminated and may be then carried out again after the second precursor layer 88 is laminated. Specifically, the press treatment may be carried out every time when each layer is laminated.

[0087]

The electrode sheet 90 in which the base sheet B1, the metal foil sheet 160, the undercoat layer 170 and the porous body layer 180 are laminated in this order is obtained by the method as mentioned above. This electrode sheet 90 is cut into a desired size to thereby obtain an electrochemical capacitor electrode 10 according to the present invention.

[0088]

(Electrochemical capacitor)

The electrochemical capacitor of the present invention has plate-like first and second electrodes which face each other as an anode and a cathode. At least one of these anode and cathode is the electrochemical capacitor electrode of the present invention as mentioned above. Also, it is more preferable that the anode and the cathode be both the electrochemical capacitor electrodes of the present invention. Preferred embodiments of the electrochemical capacitor of the present invention will be hereinafter explained in detail taking, as an example, the case where both the anode and cathode are the electrochemical capacitors of the present invention. The electrochemical capacitor electrode 10 of the present invention as shown in Fig. 1 is used as an anode 10 in the following electrochemical capacitor of the present invention.

[0089]

Fig. 7 is a front view showing a preferred embodiment of the electrochemical

capacitor of the present invention. Also, Fig. 8 is a development view in the case of viewing the inside of the electrochemical capacitor shown in Fig. 7 from the direction of the normal line of the surface of the anode 10. Moreover, Fig. 9 is a schematic sectional view along with the line X1-X1 of the electrochemical capacitor shown in Fig. 7. Also, Fig. 10 is a schematic sectional view of a major part along with the line X2-X2 of the electrochemical capacitor shown in Fig. 7.

[0090]

As shown in Figs 7 to 11, the electric double layer capacitor 1 mainly comprises a plate-like anode 10 (first electrode) and a plate-like cathode 20 (second electrode) which face each other, a plate-like separator 40 disposed adjacent to and between the anode 10 and the cathode 20, an electrolytic solution 30 and a casing 50 that receives these parts in a hermetically sealed state, and further, an anode lead 12 with one end being electrically connected with the anode 10 and the other end being projected externally from the casing 50 and a cathode lead 22 with one end being electrically connected with the cathode 20 and the other end being projected externally from the casing 50. Here, the "anode" 10 and the "cathode" 20 are determined based on the polarities of the electrochemical capacitor 1 at the time of discharging for convenience of explanation.

[0091]

Then, the electrochemical capacitor 1 has a structure as will be explained below. Each structural element of this embodiment will be hereinafter explained in detail with reference to Fig. 1 and Figs. 7 to 14.

[0092]

The casing 50 has a first film 51 and a second film 52 which face each other. Here, as shown in Fig. 8, the first and second films 51 and 52 in this embodiment are connected with each other. Specifically, the casing 50 in this embodiment is formed by folding a rectangular film made of one composite package film along the line X3-X3 as shown in Fig. 8, overlapping a pair of edges of the rectangular film which edges are facing each other (the edge 51B of the film 51 and the edge 52B of the film 52) and binding these edges with each other by using an adhesive or by heat sealing.

[0093]

Then, the first and second films 51 and 52 are shown as the parts of the rectangular film which parts are formed when folding the rectangular film and are facing each other. Here, in this specification, each edge of the first and second films 51 and 52 after these edges are bound is called a “seal part”.

[0094]

This measure eliminates the necessity of preparing a seal portion for binding the first film 51 and the second film 52 at the part of the folded line X3-X3 and it is therefore possible to more reduce seal parts in the casing 50. As a result, the volume energy density based on the volume of the space in which the electrochemical capacitor 1 is to be installed can be more improved. The aforementioned “volume energy density” is defined by the ratio of the total output energy to the total volume including the container of the electrochemical capacitor. On the other hand, the aforementioned “the volume energy density based on the volume of the space where an electrochemical capacitor is to be installed” means ratio of the total output

energy of the electrochemical capacitor to the apparent volume calculated based on the maximum length, maximum width and maximum thickness of the electrochemical capacitor. When an electrochemical capacitor is mounted on a small electronic device in actual, it is important to improve not only the volume energy density originally but also the volume energy density based on the volume of the space in which the electrochemical capacitor is to be installed from the viewpoint of efficiently utilizing a limited space in a small electronic device in the condition that a dead space is sufficiently reduced.

[0095]

In the case of this embodiment, as shown in Figs. 7 and 8, each one end of the anode lead 12 connected to the anode 10 and the cathode lead 22 are disposed in such a manner that they are projected externally from the seal part where the edge 51B of the first film 51 is bound with the edge 52B of the second film.

[0096]

Also, the film constituting the first and second films 51 and 52 is preferably a flexible film. Since the film is light-weight and is easily thinned, the shape of the electrochemical capacitor itself may be thin-film form. Therefore, the original volume energy density can be improved easily and at the same time, the volume energy density based on the volume of the space in which the electrochemical capacitor is to be installed can be improved.

[0097]

This film is preferably flexible and is preferably a "composite package film" provided with the innermost layer which is made of a synthetic resin and is

in contact with the electrolytic solution and also provided with a metal layer disposed above the innermost layer from the viewpoint of efficiently preventing the permeation of moisture and air into the inside of the casing from the outside of the casing and the dissipation of the electrolytic component while securing the mechanical strength and lightness of the casing. Examples of the composite package film usable as the first and second films 51 and 52 include composite films having the structures shown in Figs. 12 and 13. A composite film 53 shown in Fig. 12 is provided with an innermost layer 50a which is made of a synthetic resin and is in contact with the electrolytic solution at its inner surface F50a and also provided with a metal layer 50c disposed on the other surface (outside surface) of the innermost layer 50a. Also, a composite package film 54 shown in Fig. 13 has a structure in which an outermost layer 50b made of a synthetic resin is further disposed on the outside surface of the metal layer 50c of the composite package film 53 shown in Fig. 12.

[0098]

Any film may be used as the composite package film usable as the first and second films 51 and 52 without any particular limitation insofar as it is a composite package material having two or more layers provided with one or more synthetic resin layer including the aforementioned innermost layer and a metal layer such as a metal foil. However, it is more preferable that, like the composite package film 54 shown in Fig. 13, the films 51 and 52 be constituted of three or more layers including the innermost layer, the outermost layer which is made of a synthetic resin and disposed most apart from the innermost layer on the side of the outside surface of the casing 50,

and at least one metal layer disposed between the innermost layer and the outermost layer.

[0099]

The innermost layer is a flexible layer and any material may be used as the structural material of the innermost layer insofar as it is a synthetic material which can exhibit the aforementioned flexibility and has chemical stability (characteristics preventing a chemical reaction, dissolution and swelling) against the electrolytic solution to be used and chemical stability against oxygen and water (moisture in air). However, materials further having characteristics reduced in permeability to oxygen, water (moisture in air) and the electrolytic component are preferable. Examples of such a material include engineering plastics and thermoplastic resins such as polyethylene, polypropylene, acid modified products of polyethylene, acid modified products of polypropylene, polyethylene ionomers and polypropylene ionomers.

[0100]

The "engineering plastic" indicates plastics having such excellent dynamic characteristics, heat resistance and durability as used for mechanical parts, electric parts, housing materials and the like. Examples of the engineering plastic include polyacetal, polyamide, polycarbonate and polyoxytetramethyleneoxyterephthaloyl (polybutylene terephthalate, polyethylene terephthalate, polyimide and polyphenylene sulfide).

[0101]

Also, when, like the aforementioned composite package film 54 as shown in Fig. 13, a synthetic resin layer like the outermost layer 50b and the like is

further formed besides the innermost layer 50a, this synthetic resin layer may use the same structural material as the aforementioned innermost layer. Further, as this synthetic resin layer, a layer comprising an engineering plastic such as polyethylene terephthalate (PET) and polyamide (nylon) may be used.

[0102]

Although no particular limitation is imposed on a method of sealing all seal parts in the casing 50, a heat-seal method is preferable from the viewpoint of productivity.

[0103]

As the metal layer, a layer formed of a metal material having corrosion resistance to oxygen, water (water in air) and the electrolytic solution is preferable and for example, a metal foil made of aluminum, aluminum alloys, titanium or chromium may be used.

[0104]

Next, explanation will be furnished as to the anode 10 and the cathode 20. The anode 10 is one to which the aforementioned electrochemical capacitor electrode 10 of the present invention as shown in Fig. 1 is applied. Also, the cathode 20 is one to which an electrode having the same structure as the electrochemical capacitor electrode 10 as shown in Fig. 14 is applied. Here, like the anode 10, the cathode 20 shown in Fig. 14 has the structure provided with the current collector 26, the undercoat layer 27 formed on one surface of the current collector and the porous body layer 28 formed on the undercoat layer.

[0105]

It is to be noted that it is only required for the electrochemical capacitor of the present invention to use the electrochemical capacitor electrode of the present invention as at least one of the anode and the cathode. For example, a conventionally known electrode having the structure in which a porous body layer is formed on one surface of a current collector via no undercoat layer may be used. It is preferable that both the anode and the cathode be the electrochemical capacitor electrodes of the present invention from the viewpoint of more reducing the size and weight while maintaining satisfactory electrode characteristics.

[0106]

The separator 40 interposed between the anode 10 and the cathode 20 is preferably formed of an insulating porous body. Examples of the insulating porous body include laminates of films made of polyethylene, polypropylene or polyolefin, a stretched film of a mixture of the above resins and fiber nonwoven fabric comprising at least one structural material selected from the group consisting of cellulose, polyester and polypropylene.

[0107]

It is to be noted that the void volume in the separator 40 is preferably 50 to 75 μL when the volume of the porous body layer is 100 μL from the viewpoint of securing the contact interface with the electrolytic solution sufficiently. Any known method may be used as a method of measuring the void volume of the separator 40 without any particular limitation.

[0108]

The current collector 28 of the cathode 20 is electrically connected to one end of the cathode lead 22 made of, for example, aluminum; the other end of the

lead 22 is extended to the outside of the casing 50. On the other hand, the current collector 18 of the anode 10 is also electrically connected to one end of the anode lead conductor 12 made of copper or nickel; the other end of the anode lead conductor is extended to the outside of the seal bag 14.

[0109]

The electrolytic solution 30 is filled in the inside space of the casing 50; a part of the solution is preferably contained in the anode 10, the cathode 20 or the separator 40.

[0110]

There is no particular limitation to the electrolyte solution 30 and known electrolytic solutions (aqueous electrolytic solutions and electrolytic solutions using an organic solvent) used in electric double layer capacitors may be used. Because the withstand voltage of a capacitor is limited to a low level as an aqueous electrolytic solution is reduced in decomposition voltage electrochemically, an electrolytic solution using an organic solvent (nonaqueous electrolytic solution) is preferable.

[0111]

Moreover, although no particular limitation is imposed on the type of the electrolytic solution 30, it is usually selected in consideration of the solubility of a solute, the degree of dissociation and the viscosity of the solution and is preferably an electrolytic solution having high conductivity and a high potential window (dissolution initiating voltage is high). As typical examples of the electrolytic solution 30, those prepared by dissolving a quaternary ammonium salt such as tetraethylenammonium tetrafluoroborate in an organic solvent such as propylene carbonate,

diethylene carbonate and acetonitrile are used. In this case, it is necessary to control water to be intermingled strictly.

[0112]

Moreover, as shown in Figs. 7 and 8, the part of the anode lead 12 in contact with the seal part of the seal bag which part is constituted of the edge 51B of the first film 51 and edge 52B of the second film is coated with an insulating material 14 which prevents the anode lead 12 from being in contact with the metal layer in the composite package film constituting each film. Furthermore, the part of the cathode lead 22 in contact with the seal part of the seal bag which part is constituted of the edge 51B of the first film 51 and edge 52B of the second film is coated with an insulating material 24 which prevents the cathode lead 22 from being in contact with the metal layer in the composite package film constituting each film.

[0113]

Although there is no particular limitation to the structures of these insulating materials 14 and 24, each may be formed of, for example, a synthetic resin. It is to be noted that if it is possible to prevent each of the anode lead 12 and the cathode lead 22 from being in contact with the metal layer in the composite package film, the capacitor may have a structure in which these insulating materials 14 and 24 are not disposed.

[0114]

The electric double layer capacitor 1 has a thickness (the thickness of the whole electric double layer capacitor 1) of preferably 0.2 to 2.0 mm and more preferably 0.2 to 1.0 mm from the viewpoint of allowing the capacitor to be installed in a limited narrow space in portable small electronic devices.

[0115]

The laminate (the laminate comprising the first electrode, the separator and the second electrode) comprising the anode 10, the separator 40 and the cathode 20 has a thickness (the thickness of an element assembly 60) of preferably 0.15 to 0.4 mm and more preferably 0.15 to 0.3 mm from the viewpoint of allowing the capacitor to be installed in a limited narrow space in portable small electronic devices. If the electrochemical capacitor electrode of the present invention which can reduce the thickness of the film with ease is used as the anode and/or cathode, the thickness of the above electric double layer capacitor 1 and the thickness of the above element assembly 60 can be reduced to the above range easily.

[0116]

The capacitor capacitance of the electric double layer capacitor 1 is preferably 1×10^{-3} to 10 F and more preferably 0.01 to 1 F. This makes it possible to obtain an electric double layer capacitor having a high capacitance though it has a film form. These capacitors can be used for IC cards, IC tags and the like by making use of the feature that they are thin. Also, the applications of these capacitors to toys and the like and to portable devices will be also spread.

[0117]

Next, a method of producing the aforementioned casing 50 and electric double layer capacitor 1 will be explained.

[0118]

No particular limitation is imposed on the element assembly 60 (a laminate obtained by laminating the anode 10, the separator 40 and the cathode 20 in

this order) and known technologies concerning the production of a thin film which are adopted for the production of known electrochemical capacitors may be used.

After the anode 10 and the cathode 20 are manufactured according to the aforementioned method of producing an electrochemical capacitor electrode according to the present invention, the anode lead conductor 12 and the cathode lead 22 are electrically connected to the anode 10 and the cathode 20 respectively. The separator 40 is disposed in contact with (but in an unstuck state) the anode 10 and the cathode 20 to complete the element assembly 60.

[0119]

Then, explanation will be furnished as to one example of a method of producing the casing 50. First, when the first film and the second film are respectively constituted of the aforementioned composite package film, the casing 50 is manufactured by a known production method such as a dry lamination method, wet lamination method, hot melt lamination method and extrusion lamination method.

[0120]

For example, a film which is to be a layer which is made of a synthetic resin and constitutes a composite package film and a metal foil made of aluminum or the like are prepared. The metal foil may be prepared, for example, by processing metal materials by rolling.

[0121]

Next, a metal foil is, for example, applied to the film which is to be a layer made of a synthetic resin via an adhesive so as to make a structure

comprising plural layers as mentioned above, to manufacture a composite package film (multilayer film). Then, the composite package film is cut into a desired size to prepare one rectangular film.

[0122]

Then, as explained previously with reference to Fig. 8, one film is folded, and the seal part 51B (edge 51B) of the first film 51 and the seal part 52B (edge part 52B) of the second film are heat-sealed by a desired width using a sealing machine under a fixed condition. At this time, a part which is not heat-sealed is left to secure an opening part that introduces the element assembly 60 into the casing 50. This ensures that the casing 50 put in the condition that it is provided with an opening part is obtained.

[0123]

Then, the element assembly 60 to which the anode lead conductor 12 and the cathode lead 22 are electrically connected is inserted into the casing 50 put in the condition that it is provided with an opening part. Then, the electrolytic solution 30 is injected into the casing. In succession, the opening part of the casing 50 is sealed using a seal machine in the state that a part of the anode lead 12, a part of the cathode lead 22 are inserted into the casing 50, respectively. The production of the casing 50 and electric double layer capacitor 1 is completed in this manner.

[0124]

In the above, the explanation are given of the preferred embodiment of the present invention in detail. However, the present invention is not limited to the above embodiments. For example, in the explanation of the above embodiments, a preferable structure in the case of applying the present

invention to an electric double layer capacitor is primarily explained in the above explanation of the embodiments. However, the electrochemical capacitor of the present invention is not limited to an electric double layer capacitor but may be applied to, for example, an electric double layer capacitor, such as a sewed capacitor and redox capacitor, which comprises a plate-like first electrode and a plate-like second electrode that are facing each other, a plate-like separator disposed adjacent to and between the first and second electrodes, an electrolytic solution and a casing receiving these parts in a sealed state.

[0125]

[EXAMPLES]

The present invention will be explained in more detail by way of examples and comparative examples, which, however, are not intended to be limiting of the present invention.

[0126]

[Example 1]

(Preparation of undercoat layer forming coating solution)

60 g of acetylene black (trade name: Denka Black, manufactured by Denki Kagaku Kogyo Co., Ltd., specific surface area: 67 m²/g) and 40 g of fluoro-rubber (trade name: Viton-GF, manufactured by Du Pont) were poured into 200 mL of methyl isobutyl ketone (hereinafter referred to as "MIBK") and the mixture was kneaded for 30 minutes by using a planetary mixer. 950 mL of MIBK was further added to the resulting kneaded product, followed by stirring for 1.5 hours, to prepare an undercoat layer forming coating solution.

[0127]

(Preparation of porous body layer forming coating solution)

A mixture obtained by mixing 960 g of granular activated carbon (trade name: BP-20, manufactured by Kuraray Chemical, aspect ratio: about 1.0) with 120 g of acetylene black (trade name: Denka Black, manufactured by Denki Kagaku Kogyo Co., Ltd., specific surface area: 67 m²/g) for 15 minutes by using a planetary mixer and 120 g of fluoro-rubber (trade name: Viton-GF, manufactured by Du Pont) were poured into 600 mL of MIBK and the mixture was kneaded for 30 minutes by using a planetary mixer. 4000 mL of MIBK was further added to the resulting kneaded product, followed by stirring for 1 hour, to prepare a porous body layer forming coating solution.

[0128]

(Production of electrode)

The above undercoat layer forming coating solution was applied uniformly to one surface of an aluminum foil (thickness: 20 μ m) by an extrusion lamination method as explained with reference to Figs. 4 to 6, and then MIBK was removed in a 100°C drying furnace, to form an undercoat layer (thickness: 1 μ m) on one surface of a current collector made of an aluminum foil. Then, the above porous body layer forming coating solution was applied uniformly to the surface of the undercoat layer by an extrusion lamination method and then, MIBK was removed in a 120°C drying furnace to form a porous body layer (thickness: 120 μ m) on the undercoat layer to obtain an electrode. The resulting electrode was cut into a rectangular form (size: 30 mm \times 56 mm) and the cut electrode was dried at 150°C to

175°C under vacuum for 12 hours or more to thereby remove water adsorbed to the surface of the porous body layer, thereby manufacturing an electrochemical capacitor electrode. As the aforementioned electrochemical capacitor electrode, two electrodes were produced for an anode and for a cathode respectively.

[0129]

(Production of electrochemical capacitor)

First, a lead part (width: 2 mm, length: 10 mm) made of an aluminum foil was formed on the outer periphery of the surface of the current collector on which surface the electroconductive porous body layer was not formed in the produced anode and cathode. Then, the anode and the cathode were made to face each other to dispose a separator (made of regenerated cellulose nonwoven fabric (trade name: TF4050, manufactured by Nippon Kodoshi Kogyo, 31 mm × 57 mm, thickness: 0.05 mm) between the anode and cathode, to form a laminate (element assembly) in which the anode, the separator and the cathode were laminated in such a manner that these parts are in contact with each other (but in an unstuck state).

[0130]

Then, a sealant material was thermally bound with the seal part under pressure. Then, the above laminate (element assembly) was placed in the casing formed at a composite package film having flexibility and the seal parts were heat-sealed among them. As the composite package film having flexibility, a laminate in which an innermost layer (layer made of modified polypropylene) which was made of a synthetic resin and was in contact with an electrolytic solution, a metal layer made of an aluminum foil and a layer

made of polyamide were laminated in this order was used. Then, two composite package films thus formed were overlapped on each other and the edge parts of these films were heat-sealed to form an electrochemical capacitor.

[0131]

An electrolytic solution (a propylene carbonate solution of 1.2 mol/L triethylmethyammonium borofluoride) was injected into the above casing, followed by sealing under vacuum to complete the production of an electrochemical capacitor (electric double layer capacitor).

[0132]

[Example 2]

An electrochemical capacitor electrode was manufactured in the same manner as in Example 1 except that the thickness of the undercoat layer formed on one surface of the current collector made of an aluminum foil was changed to 3 μm . Also, an electrochemical capacitor was manufactured in the same manner as in Example 1 except that the electrochemical capacitor electrodes were respectively used for the anode and the cathode.

[0133]

[Example 3]

An electrochemical capacitor electrode was manufactured in the same manner as in Example 1 except that fibrous activated carbon (trade name: FR-25, manufactured by Kuraray Chemical, aspect ratio: about 3) was used in place of the granular activated carbon in the porous body layer. Also, an electrochemical capacitor was manufactured in the same manner as in Example 1 except that the electrochemical capacitor electrodes were

respectively used for the anode and the cathode.

[0134]

[Example 4]

An electrochemical capacitor electrode was manufactured in the same manner as in Example 1 except that fibrous activated carbon (trade name: FR-25, manufactured by Kuraray Chemical, aspect ratio: about 3) was used in place of the granular activated carbon in the porous body layer and the thickness of the undercoat layer formed on one surface of the current collector made of an aluminum foil was changed to 3 μm . Also, an electrochemical capacitor was manufactured in the same manner as in Example 1 except that the electrochemical capacitor electrodes were respectively used for the anode and the cathode.

(Undercoat layer forming coating solution)

[Example 5]

[0135]

A mixture obtained by mixing 40 g of acetylene black (trade name: Denka Black, manufactured by Denki Kagaku Kogyo Co., Ltd., specific surface area: 67 m^2/g) with 30 g of flake-like artificial graphite (trade name: KS-6, manufactured by Thimcal Japan, specific surface area: 15 m^2/g) for 15 minutes by using a planetary mixer and 30 g of fluoro-rubber (trade name: Viton-GF, manufactured by Du Pont) were poured into 150 mL of MIBK and the mixture was kneaded for 30 minutes by using a planetary mixer. 1000 mL of MIBK was further added to the resulting kneaded product, followed by stirring for 1.5 hours, to prepare an undercoat layer forming coating solution.

[0136]

(Preparation of porous body layer coating solution)

A porous body layer forming coating solution was prepared in the same manner as Example 1.

[0137]

(Production of electrode)

An electrochemical capacitor electrode was produced in the same manner as in Example 1 except that the above undercoat layer forming coating solution and porous body layer forming coating solution were used and the thickness of the undercoat layer formed on one surface of the current collector made of an aluminum foil was changed to 5 μm .

[0138]

(Production of electrochemical capacitor)

An electrochemical capacitor was manufactured in the same manner as in Example 1 except that the above electrochemical capacitor electrodes were respectively used as the anode and the cathode.

[0139]

[Example 6]

An electrochemical capacitor electrode and an electrochemical capacitor were manufactured in the same manner as in Example 5 except that the thickness of the undercoat layer formed on one surface of the current collector made of an aluminum foil was changed to 8 μm .

[0140]

[Example 7]

An electrochemical capacitor electrode was manufactured in the same

manner as in Example 5 except that fibrous activated carbon (trade name: FR-25, manufactured by Kuraray Chemical) was used in place of the granular activated carbon in the porous body layer and the thickness of the undercoat layer formed on one surface of the current collector made of an aluminum foil was changed to 6 μm . Also, an electrochemical capacitor was manufactured in the same manner as in Example 5 except that the electrochemical capacitor electrodes were respectively used for the anode and the cathode.

[0141]

[Comparative Example 1]

(Preparation of porous body forming coating solution)

A porous body forming coating solution was prepared in the same manner as in Example 1.

[0142]

(Production of electrode)

The above porous body layer forming coating solution was applied uniformly to one surface of an aluminum foil (thickness: 20 μm) by an extrusion lamination method and then MIBK was removed in a 100°C drying furnace, to form an undercoat layer (thickness: 7 μm) on one surface of a current collector made of an aluminum foil, thereby obtaining an electrode. However, the obtained electrode was inferior in the physical adhesion between the porous body layer and the current collector and the porous body layer was therefore peeled from the current collector easily. Therefore, the electrode could not be cut into a rectangular form (size: 30 mm \times 56 mm). No electrochemical capacitor using the above electrodes as the anode and

the cathode could be therefore manufactured.

[0143]

[Comparative Example 2]

An electrode was manufactured in the same manner as in Comparative Example 1 except that fibrous activated carbon (trade name: FR-25, manufactured by Kuraray Chemical) was used in place of the granular activated carbon in the porous body layer. However, the obtained electrode was inferior in the physical adhesion between the porous body layer and the current collector and the porous body layer was therefore peeled from the current collector easily. Therefore, the electrode could not be cut into a rectangular form (size: 30 mm × 56 mm). No electrochemical capacitor using the above electrodes as the anode and the cathode could be therefore manufactured.

[0144]

[Test for evaluation of electrochemical capacitor]

The electrode characteristics and internal resistance of the electrochemical capacitors manufactured in Examples 1 to 7 were measured as follows. The obtained results of measurement are shown in Table 1.

[0145]

(1) Electrode characteristics

First, a charge operation was carried out under a current as low as 2.5 mA by using a charging-discharging tester (HJ-101SM6, manufactured by Hokuto Denko Co., Ltd.) to monitor a rise in voltage according to the accumulation of charges in the electrochemical capacitor. After the potential reached 2.5 V, the charge operation was transferred to a constant

voltage charge operation (mild charging). When the current reached 1/10 the charging current, the charge operation was finished. Then, a discharge operation was carried out under a constant current of 2.5 mA and terminated at a voltage of 0. After this test was finished, a charge operation was carried out under a current of 5 mA. After the potential reached 2.5 V, the charge operation was transferred to a constant voltage charge operation (mild charging). When the current reached 1/10 the charging current, the charge operation was finished. Then, a discharge operation was again carried out under a constant current of 5 mA and was terminated at a voltage of 0. Then, a charge operation was started and this series of operations was repeated ten times.

[0146]

Total discharge energy [W·s] was calculated as the time integral of discharge energy (discharge voltage \times current (= 5 mA) from a discharge curve (discharge voltage - discharge time) obtained by the above charge-discharge operation, to calculate the capacitance by using the relational equation (Capacitance [F] = $2 \times$ Total discharge energy [W·s]/(Discharge start voltage [V])²). The value obtained by dividing the capacitance by the mass of both electrodes (anode and cathode) was defined as capacitance [F/g] per unit mass. The capacitance per unit mass was measured in the following environmental condition: temperature: 25°C and relative humidity: 60%.

[0147]

(2) Internal resistance

The internal resistance was measured in the following procedures. Specifically, the internal resistance was measured using SOLARTRON

manufactured by Toyo Technica to define a resistance at 1 kHz as the internal resistance [Ω]. The internal resistance was measured in the following environmental condition: temperature: 25°C and relative humidity: 60%.

[Table 1]

	Capacitance per unit mass / $\text{F}\cdot\text{g}^{-1}$	Internal resistance / Ω
Example 1	30	0.24
Example 2	29	0.23
Example 3	32	0.25
Example 4	31	0.26
Example 5	30	0.20
Example 6	29	0.23
Example 7	32	0.20

[0148]

From the above results, it was confirmed that in the electrochemical capacitor electrodes (Examples 1 to 7) of the present invention, each layer was formed in the condition that it had electrically and physically sufficient adhesiveness and these electrodes had excellent capacitance per unit mass and sufficiently low internal resistance. On the other hand, the electrochemical capacitor electrodes obtained in Comparative Examples 1 and 2 could not be used as an electrochemical capacitor electrode since the physical adhesiveness of each layer is insufficient.

[0149]

[EFFECT OF THE INVENTION]

As mentioned above, the present invention can provide an electrochemical capacitor electrode which has electrically and physically sufficient adhesiveness and also excellent electrode characteristics and sufficiently low internal resistance. Such an electrochemical electrode has a structure

enabling the formation of a thin film and an electrochemical capacitor using the electrochemical capacitor electrode can be more reduced in size and weight while maintaining satisfactory ability required for devices on which this electrochemical capacitor to be mounted. Also, the method of producing an electrochemical capacitor electrode according to the present invention and the method of producing an electrochemical capacitor according to the present invention ensure that the electrochemical capacitor electrode and electrochemical capacitor of the present invention can be manufactured exactly.

[BRIEF DESCRIPTION OF THE DRAWINGS]

Fig. 1 is a schematic sectional view showing an electrochemical capacitor electrode according to the present invention.

Fig. 2 is an explanatory view for explaining a step of preparing an undercoat layer forming coating solution.

Fig. 3 is an explanatory view for explaining a step of preparing a porous body layer forming coating solution.

Fig. 4 is an explanatory view for explaining a step of forming an electrode sheet by using an undercoat layer forming coating solution.

Fig. 5 is an explanatory view for explaining a step of forming an electrode sheet by using a porous body layer forming coating solution.

Fig. 6 is an explanatory view for explaining a step of forming an electrode sheet.

Fig. 7 is a front view showing a preferred embodiment of an electrochemical capacitor according to the present invention.

Fig. 8 is a development view in the case of viewing the inside of the

electrochemical capacitor shown in Fig. 7 from the direction of the normal line of the surface of the anode 10.

Fig. 9 is a schematic sectional view along with the line X1-X1 of the electrochemical capacitor shown in Fig. 7.

Fig. 10 is a schematic sectional view of a major part along with the line X2-X2 of the electrochemical capacitor shown in Fig. 7.

Fig. 11 is a schematic sectional view of a major part along with the line Y-Y of the electrochemical capacitor shown in Fig. 7.

Fig. 12 is a schematic sectional view showing one example of a film to be the structural material of the casing of the electrochemical capacitor shown in Fig. 7.

Fig. 13 is a schematic sectional view showing another example of a film to be the structural material of the casing of the electrochemical capacitor shown in Fig. 7.

Fig. 14 is a schematic sectional view showing one example of the fundamental structure of a cathode of the electrochemical capacitor shown in Fig. 7.

[EXPLANATION OF SYMBOLS]

1: Electrochemical capacitor, 10: Electrochemical capacitor electrode, 12: Anode lead, 14: Adhesive layer, 16: Current collector, 17: Undercoat layer, 18: Porous body layer, 20: Cathode, 22: Cathode lead, 26: Current collector, 27: Undercoat layer, 28: Porous body layer, 24: Adhesive layer, 30: Electrolytic solution, 40: Separator, 50: Casing, 60: Element assembly

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☒ FADED TEXT OR DRAWING
- ☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☒ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☒ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.